

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Хіміко-технологічний факультет
(повна назва інституту/факультету)

Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК __004.94(082)_____

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри
_____ Т. В. Бойко
(підпис) (ініціали, прізвище)
“ ” _____ 2018 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності **151 Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології**

на тему: Автоматизована система моделювання реакторів для процесів
органічного синтезу ефірів

Виконала: студентка VI курсу, групи ХА-61м
(шифр групи)

Мисик Ольга Сергіївна
(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник: зав. каф. КХТП, к.т.н., доц. Бойко Т. В.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент: _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2018

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»**

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА КІБЕРНЕТИКИ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною програмою

Спеціальність 151 Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
_____ Т. В. Бойко
(підпис)

« ____ » _____ 20 ____ р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту**

Мисик Ользі Сергіївні

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Автоматизована система моделювання реакторів для процесів органічного синтезу ефірів,
науковий керівник дисертації Бойко Тетяна Владиславівна, к.т.н., доц.,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «23» квітня 2018 р. № 1208-с

2. Термін подання студентом дисертації 11.05.2018

3. Об'єкт дослідження: автоматизована система моделювання реакторів для процесів органічного синтезу ефірів.

4. Предмет дослідження комп'ютерно-інтегровані технології дослідження реакторів для проведення гетерогенних каталітичних процесів органічного синтезу ефірів.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити проаналізувати сучасний стан досліджень у сфері математичного моделювання гетерогенних процесів; дослідити властивості цеолітних мікрomezопористих каталізаторів; провести експериментальні дослідження гетерогенних процесів відновлення альдегідів за участі цеолітних каталізаторів; дослідити механізм реакції та розробити модель кінетики процесів

відновлення анісового альдегіду; на основі математичної моделі розрахувати розподіл концентрацій реагентів; розробити автоматизовану систему моделювання реакторів для процесів органічного синтезу.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу електронна презентація доповіді

7. Орієнтовний перелік публікацій За матеріалами роботи планується опублікувати не менше 3-х публікацій.

8. Дата видачі завдання 01 вересня 2016 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Розробка календарного плану	12.09.2016	
2	Літературний огляд за темою магістерської дисертації	15.09.2016 – 23.01.2017	
3	Проведення наукових досліджень в Інституті фізичної хімії НАН України	25.01.2017-01.05.2017	
4	Обробка отриманих даних експерименту	04.05.2017 – 02.09.2017	
5	Розробка математичних моделей процесів, що досліджувались	03.09.2017 – 30.09.2017	
6	Розробка програмного модуля для розв'язування математичних моделей	01.09.2017 – 28.12.2017	
7	Розрахунок конструктивних параметрів реакторів для проведення процесів органічного синтезу	29.12.2017 – 01.01.2018	
8	Аналіз отриманих результатів	02.01.2018-30.01.2018	
9	Проходження науково-дослідної практики	05.02.2018 - 11.03.2018	
9	Оформлення отриманих результатів досліджень, оформлення дисертації	12.03.2018 – 05.05.2018	
10	Попередній захист магістерської дисертації	11.05.2018	

Студент

(підпис)

О. С. Мисик

Науковий керівник дисертації

(підпис)

Т. В. Бойко

РЕФЕРАТ

атестаційної магістерської дисертації на тему «**Автоматизована система моделювання реакторів для процесів органічного синтезу ефірів**»

Дана наукова робота загальним обсягом 181 сторінки, містить 64 ілюстрації, 34 таблиці, 2 додатка та 35 джерел за переліком посилань.

АВТОМАТИЗОВАНА СИСТЕМА, КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ, ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ, ВЕРИФІКАЦІЯ ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ, МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ, ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ, КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ, МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ, МОДЕЛЬ ХІМІЧНОГО РЕАКТОРА, КОНСТАНТА ШВИДКОСТІ, АЛЬДЕГІДИ, ЦЕОЛІТИ, ВІДНОВЛЕННЯ ЗА МЕЄРВЕЙНОМ–ПОНДОРФОМ–ВЕРЛЕЄМ.

Об'єктом дослідження є автоматизована система моделювання реакторів для процесів органічного синтезу ефірів.

Мета і завдання дослідження. Мета досліджень полягає в розробці алгоритмів моделювання реакторів для процесів органічного синтезу ефірів із використанням нових каталізаторів.

Предметом дослідження є комп'ютерно – інтегровані технології дослідження реакторів для гетерогенних каталітичних процесів органічного синтезу ефірів з використанням у процесі нових каталізаторів.

Методи дослідження: експериментальних досліджень на лабораторному обладнанні; газової хроматографії із сумісним програмним забезпеченням NetChrom; математичного моделювання; параметричної ідентифікації кінетичних моделей; алгоритмізації із застосуванням числових методів і програмування.

Наукова новизна результатів. Розроблено автоматизовану систему моделювання реакторів для процесів органічного синтезу ефірів, результатом

роботи якої є перевірочний розрахунок типового обладнання для проведення процесів синтезу у виробничих масштабах.

Практичне значення результатів. Розроблену автоматизовану систему можна використовувати у навчальних, науково-дослідних установах та на підприємстві з метою перевірконого розрахунку обладнання та технологічних показників процесу при використанні нового каталізатора, або іншого обладнання.

Апробація результатів дисертації. Результати дослідження, що включені до дисертації, були оприлюднені на VI Міжнародній науково-практичній конференції студентів «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку» (Київ, 2018), I Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції (Київ, 2017), 5 Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції «Наука у контексті сучасних глобалізаційних процесів» (Київ, 2018).

Публікації. За матеріалами роботи опубліковано 3 праці, у тому числі 1 наукова стаття у збірнику міжнародних конференцій та 2 тези доповідей на міжнародних та українських конференціях:

1) Мисик О. С., Бойко Т. В. Математичне моделювання проточного реактора для відновлення анісового альдегіду: матеріали VI Міжнар. наук.-практ. конф. «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку». – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018 – 134 – 138с.

2) Мисик О. С., Бойко Т. В. Комп'ютерне моделювання процесу відновлення анісового альдегіду в реакторі ідеального змішування із застійною зоною: матеріали I Міжнар. наук.-практ. інт.-конф. «Осінні наукові читання». – Дніпро: НБК, 2017 – 5 – 10с.

3) Мисик О. С., Бойко Т. В. Комп'ютерне моделювання реакторів для процесу відновлення анісового альдегіду в промислових масштабах: матеріали V Міжнар. наук.-практ. інт.-конф. «Наука у контексті сучасних глобалізаційних процесів». – Дніпро: НБК, 2018 – 55 – 60с.

SUMMARY

of attestation master's degree work on “**Automated reactor simulation system for the processes of organic synthesis of ethers**”

This scientific work is a total volume of 181 pages, contains 64 illustrations, 34 tables, 2 applications and 35 sources in the list of references.

AUTOMATED SYSTEMS, COMPUTER INTEGRATED TECHNOLOGY, SOFTWARE, SOFTWARE VERIFICATION, MATHEMATICAL MODELING OF HETEROGENEOUS CATALYSIS, KINETIC MODEL, MATHEMATICAL MODEL, MODEL OF THE CHEMICAL REACTOR, THE RATE CONSTANT, ALDEHYDES, ZEOLITE, RECOVERY MEYERVEYNOM-PONDORFOM-VERLEYEM.

The object of research is an automated reactor modeling system for processes of organic synthesis of ethers.

The purpose and tasks of the study. The purpose of the research is to develop algorithms for simulation of reactors for processes of organic synthesis of esters using new catalysts.

The subject of the study is computer - integrated research reactor technology for heterogeneous catalytic processes of organic synthesis of ethers using new catalysts.

Methods of research: experimental research on laboratory equipment; gas chromatography with compatible NetChrom software; mathematical modeling; parametric identification of kinetic models; algorithmization using numerical methods and programming.

Scientific novelty of the results. An automated reactor simulation system for the processes of organic synthesis of esters has been developed, the result of which is the verification of the calculation of typical equipment for synthesis processes on production scale.

The practical value of the results. The developed automated system can be used in educational, research institutions and in the enterprise for the purpose of verifying the calculation of equipment and technological parameters of the process using a new catalyst, or other equipment.

Approbation of the results of the dissertation. The results of the research included in the dissertation were announced at the 6th International Scientific and Practical Conference of Students "Computer Simulation in Chemistry and Technologies and Systems of Sustainable Development" (Kyiv, 2018), I International Scientific and Practical Internet Conference (Kyiv, 2017).), 5th International Scientific and Practical Internet Conference "Science in the Context of Modern Globalization Processes" (Kyiv, 2018).

Publications. On the basis of the work, 3 papers were published, including 1 scientific article in the collection of international conferences and 2 theses of reports at international and Ukrainian conferences:

1) Mysyk O. S., Boyko T. V. Mathematical modeling of flow reactor for the restoration of anisive aldehyde: materials VI International. science-practice conf. "Computer simulation in chemistry and technologies and systems of sustainable development". - Kyiv: KPI them. Igor Sikorsky, 2018 - 134 - 138s.

2) Mysyk O. S., Boyko T. V. Computer simulation of the process of reduction of anisive aldehyde in a reactor of perfect mixing with a stagnant zone: materials I International. science-practice int.conf. Autumn Scientific Readings. - Dnipro: NSC, 2017 - 5 - 10s.

3) Mysyk O. S., Boyko TV Computer simulation of reactors for the process of reduction of anisive aldehyde on an industrial scale: materials V International. science-practice int.conf. "Science in the Context of Modern Globalization Processes". - Dnipro: NSC, 2018 - 55 - 60s.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	10
ВСТУП	11
1 ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ НЕСИМЕТРИЧНИХ ЕФІРІВ	16
1.1 Загальна характеристика процесів органічного синтезу несиметричних ефірів і їх розповсюдженість в хімічній промисловості.....	16
1.2 Механізм отримання метилпропилового ефіру за Меєрвейном – Понндорфом – Верлеєм	17
1.3 Особливості застосування цеолітів, як каталізаторів.....	19
1.4 Аналіз кінетичних моделей органічного синтезу несиметричних ефірів.....	26
1.6 Особливості комп'ютерного моделювання кінетики процесів.....	31
1.7 Постановка задачі дослідження.....	35
2 ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ НЕСИМЕТРИЧНИХ ЕФІРІВ	37
2.1 Характеристика експериментальної установки	37
2.2 Методики проведення експериментальних досліджень та синтезу цеолітів	43
2.3 Побудова кінетичної моделі процесу відновлення анісового альдегіду	55
2.4 Параметрична ідентифікація кінетичної моделі.....	57
2.5 Оцінка адекватності кінетичної моделі	60
2.6 Висновки за розділом 2	65
3 МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ ЕФІРІВ.....	66

3.1 Обґрунтування вибору типового обладнання для процесу органічного синтезу ефірів.....	66
3.2 Застосування типових математичних моделей реакторів для процесу органічного синтезу ефірів.....	76
3.2.1 Модель РІЗ для процесу відновлення анісового альдегіду	79
3.2.2 Модель РІВ для процесу відновлення анісового альдегіду.....	83
3.2.3 Застосування комбінованої моделі (РІЗ з застійними зонами) для процесу відновлення анісового альдегіду	87
3.4 Обґрунтування температурного режиму роботи реактора.....	91
3.5 Висновки за розділом 3	96
4 КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ ЕФІРІВ.....	97
4.1 Алгоритм перевірного розрахунку реактора.....	97
4.2 Обґрунтування вибору середовища програмування	100
4.3 Проектування програмного комплексу	101
4.4 Розробка автоматизованої системи моделювання реакторів для процесів органічного синтезу ефірів.....	104
4.5 Верифікація програмного забезпечення.....	107
4.6 Висновки за розділом 4	113
5 КЕРІВНИЦТВО КОРИСТУВАЧА ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ	114
ВИСНОВКИ.....	131
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	133
ДОДАТОК А.....	137
ДОДАТОК Б	141

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

МПВ – механізм Меєрвейна – Понндорфа – Верлея

АЦП – аналогово – цифровий перетворювач

ЗДУ – звичайні диференціальні рівняння

ПЗ – програмне забезпечення

АСНД – автоматизована система наукових досліджень

РІВ – реактор ідеального змішування

РІЗ – реактор ідеального змішування

РІЗ-З – реактор ідеального змішування із застійними зонами

РІВ-П – реактор ідеального витіснення, що працює в політропічному режимі

ПЗ – програмне забезпечення

КП – комп'ютерне моделювання

ВЕА – цеолітні каталізатори даної структурної групи

БД – база даних

VS – VisualStudio середовище для написання програмного комплексу

КП – конструктивні параметри

ВСТУП

Автоматизація виробництва спрямована на звільнення людини від обов'язку виконувати небезпечні, шкідливі та трудомісткі операції вручну, підвищення ефективності праці, поліпшення якості продукції та оптимізацію виробничого процесу.

Автоматизація виробництва реалізується за рахунок автоматизованих систем. Автоматизована система – це організаційно-технічна система, що складається з засобів автоматизації певного виду або кількох видів діяльності людей і персоналу, який здійснює цю діяльність. Автоматизована система – це система, що реалізує інформаційну технологію виконання встановлених функцій за допомогою персоналу та комплексу засобів автоматизації.

Залежно від виду діяльності розрізняють такі різновиди автоматизованих систем: автоматизовані системи керування технологічним процесом/підприємством/виробництвом, системи автоматизованого проектування та розрахунку, системи автоматизованого проектування технологічних процесів, автоматизовані інформаційно-пошукові системи, автоматизовані системи підготовки виробництва, автоматизовані системи наукових досліджень, автоматизовані системи контролю.

Підвищення ефективності фундаментальних і прикладних наукових досліджень стає важливим фактором прискорення науково-технічного прогресу. Особливе значення для підвищення ефективності науки набуває автоматизація наукових досліджень, що дозволяє отримувати більш точні та повні моделі досліджуваних об'єктів і явищ, прискорювати хід наукових досліджень і знижувати їх трудомісткість, вивчати складні об'єкти і процеси, дослідження яких традиційними методами важко або неможливо.

Однією з найактуальніших задач сьогодення є розробка автоматизованої системи наукових досліджень, яка б давала змогу при наявних експериментальних даних провести комп'ютерне моделювання процесу з метою

підбору типу реактора, який забезпечував би реалізацію даного процесу у виробничих масштабах.

Актуальним завданням в області зеленої хімії є розроблення екологічно прийнятних технологій отримання цінних продуктів для фармацевтичної і косметичної промисловості шляхом заміни гомогенних процесів на гетерогенно-каталітичні. Яскравим прикладом є процес органічного синтезу ефірів.

Зокрема в процесах органічного синтезу несиметричних ефірів в присутності гомогенних каталізаторів відбувається дезактивація каталізаторів, існує необхідність вилучення і відновлення каталізаторів [1]. Використання твердих каталізаторів для таких процесів дозволяє спростити технологічний процес, підвищити вихід цільового продукту та зменшити кількість відходів.

Застосування ефірів полягає в активному використанні даних сполук в якості хімічних розчинників. У простих ефірах легко розчиняються такі сполуки, як смоли, лаки, барвники, жири. Похідні фенолу застосовуються в косметичній промисловості в якості консервантів і антиоксидантів. Крім того, ефіри додаються до миючих засобів. Серед даних сполук виявлені представники, що володіють вираженою інсектицидною дією. Ефіри використовуються в якості фруктових есенцій в харчовій промисловості, на основі ароматичних спиртів — у парфумерній промисловості. При органічному синтезі несиметричних ефірів важливу роль відіграє каталізатор [2].

При реалізації процесу органічного синтезу ефірів у виробничих масштабах необхідною умовою є проведенню комп'ютерного моделювання процесу з метою визначення всіх необхідних параметрів процесу, що дає змогу обрати реактор для проведення даної реакції, який буде максимально відповідати всім необхідним параметрам процесу тим самим забезпечуючи високу ефективність та надійність протікання реакції.

Враховуюче все вище сказане, метою даної магістерської дисертації є розробка автоматизованої системи моделювання реакторів для процесів органічного синтезу ефірів.

Автоматизована система наукових досліджень довела свою актуальність та перспективність, так як дозволяє провести комп'ютерне моделювання процесу, що дає змогу визначити основні параметри протікання процесу, які необхідно забезпечувати. З використанням автоматизованої системи значно полегшується вибір технологічного обладнання для проведення процесу. Провівши моделювання процесу з використанням автоматизованої системи можна зробити висновок про його ефективність, екологічний вплив та доцільність проведення даного типу реакції у виробничих масштабах, що є більш економічно вигідним та швидшим варіантом в порівнянні з експериментальним методом дослідження.

Автоматизована система наукових досліджень дає можливість швидкого збору даних про необхідний процес та точний розрахунок констант та параметрів процесу, генерує звіти з результатами у зручній для користувача формі, дає можливість взаємодії з вже існуючими автоматизованими системами з метою розширення своїх можливостей та отримання більш глибоких та надійних результатів.

При розробці автоматизованої системи наукових досліджень (АСНД) розробник керується наступними цілями:

- 1) забезпечення високих темпів науково-технічного прогресу;
- 2) підвищення ефективності та якості наукових досліджень на основі отримання або уточнення за допомогою АСНД математичних моделей досліджуваних об'єктів, явищ або процесів, а також застосування цих моделей для проектування, прогнозування та управління;
- 3) підвищення ефективності розроблюваних з допомогою АСНД об'єктів, зменшення витрат на їх створення;
- 4) отримання якісно нових наукових результатів, досягнення яких принципово неможливо без застосування АСНД;
- 5) скорочення термінів, зменшення трудомісткості наукових досліджень і комплексних випробувань зразків нової техніки.

Досягнення цілей створення автоматизованої системи наукових досліджень забезпечується шляхом:

- 1) систематизації та вдосконалення процесів наукових досліджень і випробувань на основі застосування математичних методів і засобів обчислювальної техніки;
- 2) комплексної автоматизації дослідних робіт в науково-дослідницькій організації з необхідною перебудовою її структури та кадрового складу;
- 3) підвищення якості управління науковими дослідженнями;
- 4) застосування ефективних математичних методів організації та планування експериментів;
- 5) використання методів обробки та представлення результатів наукових досліджень і випробувань у вигляді математичних моделей, що мають задану форму;
- 6) заміни натурних випробувань і макетування математичним моделюванням.

При створенні і розвитку автоматизованої системи наукових досліджень рекомендується застосовувати наступні принципи:

- 1) послідовне розширення сфери автоматизації наукових досліджень;
- 2) інтеграція АСНД;
- 3) типізація, уніфікація і стандартизація компонентів АСНД;
- 4) тиражування типових підсистем і компонентів АСНД;
- 5) застосування єдиної методології створення і розвитку АСНД;
- 6) системний підхід до проектування;
- 7) адаптивність;
- 8) розробка критеріїв ефективності АСНД;

Спираючись на всі вимоги до автоматизованої системи наукових досліджень сформуємо завдання на дослідження в даній магістерській дисертації.

Однією з найпоширеніших реакцій органічного синтезу несиметричних ефірів є реакція відновлення анісового альдегіду до анісового спирту з подальшою етерифікацією у відповідний ефір. Тож за основу при виконання даної роботи була обрана саме ця реакція. Експериментальні дослідження, що описанні в даній магістерській дисертації, виконано в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України.

Анісовий альдегід (п-метоксибензальдегід) відновлюється до анісового спирту (п-метоксибензиловий спирт), після чого він етерифікується і утворюється 4-метоксибензил 1-метилпропил етер.

Анісовий альдегід є маслянистою рідиною з пряним запахом, міститься в ефірних маслах рослин. У промисловості анісовий альдегід отримують з анетолу, головного компонента ефірного масла анісу. При відновленні анісового альдегіду утворюється анісовий спирт. Застосовують як компонент парфумерних композицій, харчових есенцій, як сировину для отримання ароматичних речовин (анісилацетата), а також в синтезі деяких лікарських препаратів.

Анісовий спирт представляє собою безбарвну рідину, яка використовується в якості ароматизатору в парфумерії. Може бути отриманим природним чином – з анісу, але зазвичай промислово його отримують відновленням анісової альдегіду

1 ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ НЕСИМЕТРИЧНИХ ЕФІРІВ

1.1 Загальна характеристика процесів органічного синтезу несиметричних ефірів і їх розповсюдженість в хімічній промисловості

Ефіри карбонових кислот — це рідини, що малорозчинні у воді, але добре розчиняються у спирті. Відсутність водневих зв'язків зумовлюється особливою будовою молекул складних ефірів (у них немає, наприклад, гідроксильних груп), а отже, і відсутність асоційованих молекул, характерних для спиртів і кислот. Тому складні ефіри киплять при нижчих температурах, ніж відповідні їм кислоти.

Ефіри погано розчиняються у воді (при змішуванні утворюються два шари: верхній шар являє собою насичений розчин води в ефірі і містить при температурі 18°C 1,3% води і 97,8% ефіру; а нижній шар - насиченим розчином ефіру у воді, містить 93,7% води і 6,3% ефіру). Вони володіють приємним фруктовим запахом та мають меншу густину, ніж вода, добре розчинні в органічних розчинниках, а також самі розчиняють багато органічних сполук.

Ефіри стійкі до дії лугів і лужних металів. Ця властивість дозволяє використовувати їх в якості розчинників.

При одержанні та зберіганні ефірів слід враховувати, що прості ефіри легко окислюються навіть киснем повітря, утворюючи вибухонебезпечні пероксиди і гідропероксиди. Характерною властивістю є їх здатність утворювати аксонієві солі з концентрованими кислотами[2].

Дані сполук досить інертні. Багато з них не піддаються гідролізу — зворотної реакції, яка відбувається за участю води і приводить до утворення двох молекул спирту.

Ефіри активно використовуються в якості хімічних розчинників. У простих ефірах легко розчиняються такі сполуки: смоли, лаки, барвники, жири. В косметичній промисловості застосовуються похідні в якості консервантів і

антиоксидантів. Ефіри додаються до миючих засобів. Серед даних сполук виявлені представники, що володіють вираженою інсектицидною дією. Ефіри використовуються в якості фруктових есенцій в харчовій промисловості, на основі ароматичних спиртів — у парфумерній промисловості [2].

При органічному синтезі несиметричних ефірів важливу роль відіграє каталізатор.

1.2 Механізм отримання метилпропилового ефіру за Меєрвейном – Понндорфом – Верлеєм

Вибіркове відновлення карбонільних з'єднань до спиртів в присутності алкоголятів зазвичай називають відновленням за МПВ.

Це перетворення, яке є зворотнім, можна представити наступним загальним рівнянням:



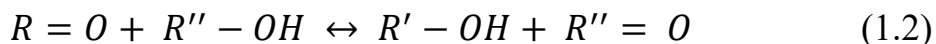
За даним методом аліфатичні та ароматичні альдегіди і кетони відновлюються у відповідні спирти. Реакцію зазвичай проводять шляхом кипіння розчину карбонільного з'єднання в ізопропиловому спирті в присутності ізопропіляту алюмінію.

Відновлення за Меєрвейном-Пандорфом-Верлеєм - метод відновлення альдегідів та кетонів за допомогою спиртів алюмінію. В процесі реакції спирт окиснюється до відповідного карбонільного з'єднання [3].

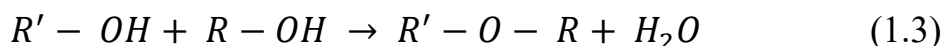
Відновлення альдегідів та кетонів може протікати в м'яких умовах та використовуватися без ризику відновлення або окиснення інших функціональних груп [3]. В якості каталізатора для реакції заміщення циклогексанону і циклогексанолу за Меєрвейном-Пандорфом-Верлеєм у статті [4] був використаний цеоліт структурної групи BEA.

Гомогенно-каталітичний процес одержання простих несиметричних ефірів згідно з [4] включає дві стадії:

а) відновлення відповідних альдегідів по реакції Меєрвейна-Пондорфа-Верлея (МПВ):



б) з наступною етерифікацією отриманих спиртів при взаємодії з аліфатичними спиртами:



Цей процес потребує додаткової стадії розділення продуктів, реагентів і каталізаторів та призводить до утворення побічних продуктів. Гетерогенний каталізатор можна використовувати в даному процесі багато разів, на відміну від гомогенного, який витрачається (руйнується, дезактивується, тощо) в наслідок побічних реакцій за один цикл роботи. Також простим є відділення каталізатора від органічних субстратів (фільтрування, центрифугування) [4].

Тому викликає інтерес реалізація прямого синтезу несиметричних ефірів із альдегідів та аліфатичних спиртів в одному реакторі шляхом гетерогенно-каталітичного процесу, який є більш перспективним як з економічної, так і з екологічної точок зору.

Переважну більшість твердих каталізаторів етерифікації розроблено для синтезу лише симетричних ефірів [5]. Принципова можливість гетерогенно-каталітичного процесу одержання несиметричних ефірів показана в роботах [6,7]. Перспективними каталізаторами даного процесу можуть бути цеоліти, мікро-мезопористі і мезопористі силікатні та алюмосилікатні матеріали, Mg-Al-оксидні системи, що містять ізоморфно включені в структуру катіони металів (Ti, Sn, Zr, Nb або Ta) [8, 9].

В статті [10] опубліковано результати дослідження селективності відновлення 4 – тетра - бутилциклогексанона до цис – 4 – тетра – бутилциклогексанолу на цеолітному каталізаторі структурної групи ВЕА. Ця реакція відновлення має комерційне застосування, так як цис-ізомери масштабно застосовуються в парфумерній промисловості.

Відновлення за Меєрвейном – Панндорфом - Верлеєм - метод відновлення альдегідів та кетонів за допомогою спиртів алюмінію. В процесі реакції спирт окиснюється до відповідного карбонільного з'єднання [3].

Відновлення альдегідів та кетонів може протікати в м'яких умовах та використовуватися без ризику відновлення або окиснення інших функціональних груп [3].

Істотною перевагою гетерогенного каталізу за механізмом МПВ над гомогенним каталізмом є те, що каталізатори можуть бути легко відділені від рідкої реакційної суміші. Однак лише у декілька прикладів гетерогенного каталізу за вищезгаданим механізмом були опубліковані в [11].

В якості каталізатора для реакції заміщення циклогексанону і циклогексанолу за Меєрвейном-Панндорфом-Верлеєм у статті [12] був використаний цеоліт структурної групи ВЕА.

На сьогоднішній день в літературі розглянуто лише хімічні аспекти процесу відновлення альдегідів та кетонів за механізмом МПВ. Прикладів математичного моделювання даних процесів за участю гетерогенних цеолітних каталізаторів поки не опубліковано. Саме тому актуальним є розгляд цього питання у дисертації.

1.3 Особливості застосування цеолітів, як каталізаторів

Цеоліти - це оксиди металів кристалічної форми, який має значний потенціал використання в якості перероблюваних гетерогенних каталізаторів в багатьох хімічних реакціях [13]. Також у зв'язку з їх унікальною мікро-пористою структурою цеоліти показують різну селективність.

Зараз відомо декілька прикладів використання цеолітів в реакції, що протікає за механізмом Меєрвейна-Панндорфа-Верлея. Роботи [6-8], в яких наведені ці приклади, реакція відбувається в газовій фазі над цеолітами.

Ієрархічно-пористі цеоліти – це новий клас пористих матеріалів, які поєднують два або більше рівнів розподілу пор за розмірами (мікропористість, яка є характерною особливістю звичайних цеолітів, і мезопористість або макропористість - для мезопористих молекулярних сит) [14, 15]. Ієрархічно-пористі цеоліти мають більшу зовнішню поверхню і менші дифузійні обмеження в порівнянні зі звичайними цеолітами [14].

Особливий інтерес викликають Sn-вмісні цеоліти різних структурних типів, наприклад, Sn-MFI [15, 16] і Sn-BEA [17, 18], які є ефективними каталізаторами органічних реакцій за участю молекул з діаметром до 10 Å (реакція Байєра-Вілігера [16-18,19], Меєрвейна-Пондорфа-Верлея [20], ізомеризації вуглеводнів, отриманих із біомаси [21]).

Sn-вмісні цеоліти, які містять кислотні центри Льюїса і Бренстеда можуть бути перспективними каталізаторами каскадних (багатостадійних) реакцій.

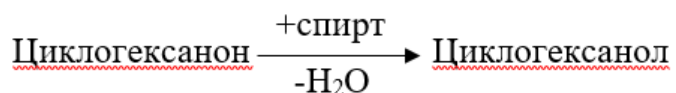
Цеолітвмісні каталізатори мають ряд переваг в порівнянні з іншими каталізаторами:

- a) цеоліти відрізняються більш високою активністю;
- b) вони володіють виключно високою селективністю. При однаковому ступені перетворення бензини, отримані на цеолітних каталізаторах, відрізняються більш високим вмістом олефінів і ароматичних вуглеводнів;
- c) ступінь перетворення на цеолітах за один прохід при тому ж часу контакту вище, а перетворення не супроводжується глибоким крекінгом (з утворенням газу і коксу);
- d) стабільність цеолітів вище. Цеолітвмісні каталізатори менш чутливі до домішок металів.

Використання цеолітних каталізаторів в хімічній промисловості є актуальною задачею сьогодення, оскільки вони володіють високою активністю та селективністю, сприяють підвищенню стабільності в умовах високих температур.

Ряд каталізаторів був розроблений для заміни гомогенних каталізаторів, які сприйнятливі до вологи і підлягають повторному використанню. За останні десятиліття відзначається збільшення числа доповідей гетерогенних каталізаторів для реакції відновлення, пропонуючи простоту використання, обробки та утилізації, на відміну від гомогенних каталізаторів. Ці каталізатори можуть бути з кислотними чи основними льюїськими центрами за своєю природою. Цеолітні каталізатори можуть призвести до дегідратації спирту, щоб дати побічні продукти, такі як ефір і олефін, і альдольну конденсацію [13].

Реакція перетворення циклогексанону в циклогексанол [13]:



Група Ван Веккум [22] була першою, хто повідомив, що бета цеоліти (BEA*) дали відмінні результати з точки зору активності та селективності для стереоселективного відновлення циклогексанону. Транс відношення продукту циклогексанону становить >95:5. Це має важливе промислове значення, як цис-ізомер використовується в якості проміжного продукту в синтезі ароматів. Активність зростає зі збільшенням температури активації, що свідчить про те, що активність бета каталізаторів для відновлення пов'язано з утворенням льюїсових кислотних центрів. Під час дегідроксілювання при високих температурах утворилися центри частково гідралізованого алюмінію та внекаркасного алюмінію. Передбачається, що обидва типи алюмінію сприяють Льюїсовому кислотному каталізатору на основі цеоліту. Глибокошарове прожарювання цеоліту BEA дало більш активний каталізатор ніж дрібношарове прожарювання. Спектроскопія показала, що кількість алюмінію, частково приєднана до рамки цеоліту збільшується під час глибокошарового прожарювання. Отже, було запропоновано, що каталітична активність в реакції відновлення цеолітним каталізатором типу бета пов'язана з частково прикріпленим алюмінієм. Інтенсивне прожарювання призводить до утворення мезопор в кристалічній структурі. Це призводить до зменшення довжини дифузії для реагентів таким чином, що підвищення швидкості реакції спостерігається

для зразків приготованих на пару. Повторне використання каталізатора стало можливим після реактивації при 500 °C;

Стереоселективність в циклогексанолі може бути налаштована шляхом зміни розміру катіона. Стереоселективність була > 99%, коли присутні більші катіони лужних металів, такі як Rb і Cs, але стереоселективність знизилася до 95% в Li. Стереоселективність бета-цеоліту, пояснювалася скоординованою взаємодією карбонільної групи кетона і відновлюючого спирту з тим же самим алюмінієвим центром. Це дозволяє формувати шестичленний перехідний стан, в якому може відбутися гідрид передачі.

Бортновський і ін. [22] досліджували ряд H-бета-цеолітів, прожарюваних при різних температурах і пропареними в м'яких або жорстких умовах. При відновленні циклогексанону, найбільша активність спостерігалася для зразків, оброблених при 600 °C в потоці кисню при 14% об'єму водяної пари. Підвищення температури пропарювання від 600 °C до 700 °C привело до зниження каталітичної активності, а також зниження селективності цис-спирту. Експеримент показав, при 600 °C пропарюванні зразок має рівномірний розподіл алюмінію по всьому цеоліту, а зразок оброблений при 700 °C був поверхнево збагаченим алюмінієм. Цеоліти обмінені з Na і Cs демонстрували також дуже високу активність відновлення, хоча частина Al була видалена з цеоліту в процесі іонного обміну. Активність пов'язувалася з наявністю внекаркасних AlO_x зустрічних катіонів всередині пор катіонних ділянок бета-цеолітів, а не частково-каркасних атомів Al. Ці іони внекаркасних AlO_x рахуються наявністю кислотних центрів Льюїса.

Алюміній-титан бета (Si/Ti 69) також є хорошим каталізатором для відновлення циклічних карбонільних сполук [22]. Висока селективність 98 % цис-спиртів спостерігалася при відновленні циклогексанону, хоча частота зворотного відновлення циклогексанону була нижчою ($2.26 \text{ моль моль}^{-1} \text{Ti h}^{-1}$), ніж для Al-бета ($>12 \text{ моль}^{-1} \text{Al h}^{-1}$). Ацетофенон і 2-трет-бутидциклогексанон не може бути відновлений через стеричне відштовхування об'ємних груп поряд з

карбонільними. Через гідрофобну природу, Ti-бета, каталізатор був дуже стійкий до води;

Коли відновлення циклогексанону проводили в газовій фазі [22], цис-спирту утворилося менше, ніж в рідкій фазі. Селективність цис-спирту знизилася з 99 % в рідкій фазі до 51-62 % в газовій фазі. Крім того, утворені спирти були дегідратовані з отриманням циклогексанону, що становить 15-20% від загальної продукції. Підвищення парціального тиску 2-пропанолу вплинуло на внутрішньопорову концентрації спирту; у свою чергу, підвищилася конверсія та селективність по відношенню до цис-спирту. Використання спиртів, таких як циклогексанол або 2-гексанол, які адсорбуються сильніше, ніж 2-пропанол, також збільшують селективність по відношенню до цис-спирту. Вода не впливає на швидкість каталізу відновлення, але селективність до спирту зросла з 62% до 87 % при 85°C. Це означає, що вода, як і спирт, підвищує гідроліз проміжних продуктів Ti цис-алкоксидів, тим самим сприяючи його десорбції від каталітичної ділянки і запобігає дегідратації комплексів алкоксидів в алкени.

Corma та співавтори [14] повідомили, що Sn-бета є більш активним, ніж будь який інший з Ti- або Al-бета у відновленні циклогексанону. Лише 1 – 2% маси SnO₂ можуть бути включені в рамки бета-цеоліту. Спектрографічні дослідження адсорбованого циклогексанону показали, що Sn-бета взаємодіє більш сильно з карбонільними сполуками, ніж Ti-бета. Він також є більш селективним, ніж Al-бета. Присутність брентстедової кислотності в Al-бета призводить до додаткової взаємодії з циклогексаномом, який проявляється наявністю різних широких карбонільних груп.

Відновник повинен бути легко доступний і забезпечувати хороший потенціал для відновлення. Найбільш ефективні відновники є 2-пропанол і 2-бутанол, порівняно з цикlopентанолом, метилциклогексанолом і фенилетанолом. У міру того як розмір пор бета цеоліту не перешкоджає дифузії цих молекул в пори, різна активність пояснюється геометричними обмеженнями, пов'язаних з атомами кисню рамки для утворення перехідного стану на активному центрі Sn. Sn-бета каталізує відновлення з високою

стереоселективністю. Відновлення циклогексанону з 2-пропанолу дає тільки цис-спирт. Завдяки своїй гідрофобній природі, Sn-бета показав достатню активність навіть при ~10 % маси присутності води.

Включення цирконію в бета-цеоліт також дав матеріал з чудовими характеристиками для стереоселективного відновлення ряду альдегідів і кетонів [22]. Каталізатор готували за допомогою фторидів гідротермального синтезу з додаванням стружки з деалюмінірованого бета-цеоліту. Вміст до 1.3 % цирконію було включено в структуру діоксиду кремнію зі збереженням кристалічності.

В таблиці 1.1 наводиться порівняння каталітичної діяльності різних каталізаторів бета-цеоліту для МПВ відновлення циклогексанону. Zr-бета каталізатор показав високу активність з циклогексанолом в якості єдиного продукту реакції. Термодинамічно менш сприятливий, цис-ізомер був сформований з 99 %-ою селективністю, що показує, що реакція відбувається в каналах структури цеоліту, де стеричні обмеження сприяли протіканню реакції через менш громіздкий перехідний стан. Висока активність може бути пов'язана з відповідною кислотністю і відповідним лігандом взаємозамінним Zr-бета [22].

Таблиця 1.1 – Результати відновлення циклогексанону з використанням різних типів цеолітних бета каталізаторів

Каталізатор	Площа поверхні, (м ² /г)	Конверсія циклогексанолу
Si-бета	487	0
Каталізатор	Площа поверхні, (м ² /г)	Конверсія циклогексанолу
Zr- бета(I)	476	0
Zr- бета(II)	490	95.2
Sn- бета	500	70.6
Ti- бета	468	2.9
Al- бета	451	< 0.25

Al-Zr-бета, як правило, перевершує Al-Sn-бета, а також кращий і більш селективний каталізатор, ніж мезопористий щеплений каталізатор, Zr(OPr)₄-SBA. Цикло-пентанон не так легко відновлюється, ніж циклогексанон, використовуючи 2-пропанол. Сполучення між карбонільними групами подвійним зв'язком в 2-циклогексена-1 зменшило швидкість відновлення.

Порівняно з Sn-бета, Zr-, бета показує ще більш високу стійкість до вологи (Таблиця 1.2). Zr-бета зберіг майже 50 % своєї активності в присутності 9.1% води, продуктивність, яка може бути отримана з Sn-бета тільки через поверхню гідрофобізації на додатковій стадії. Ніякого вилуговування не спостерігалось із Zr-бета-каталізаторами, і хороша активність зберігалася протягом декількох стадій каталітичного тестування. Залежно від реакційної системи, повна каталітична активність може бути відновлена лише шляхом промивання з 2-пропанолом або висушування використовуваного каталізатора [22].

Таблиця 1.2 – Конверсія циклогексанолу при використанні Sn та Zr цеолітних каталізаторах типу бета в присутності води

Вміст води у реакційній суміші, %	Каталізатор	
	Zr-бета	Sn-бета
	конверсія циклогексанолу, %	
0	99	81
0.6	97	60
2.9	95	29
9.1	84	7

Відновлення відрізняється своєю відмінною хемоселективністю, і переважно відновлення функціональних можливостей. Крім традиційних алюмінієвих алкоксидів, гетерогенні каталізатори, такі як бета-цеоліти є дуже активними каталізаторами для реакції відновлення. Цеолітні матеріали,

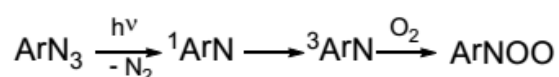
пропонують високу активність у поєднанні зі стереоселективністю. Крім того, Al, вбудовані Ti, Sn і Zr в бета-цеоліт розширили спектр доступних матеріалів.

Нові гетерогенні каталізatori можуть бути використані в дійсно каталітичних кількостях, і часто бувають регенерованими. Висока термостабільність бета-цеоліту дозволяє повторно прожарювати з метою видалення органічних домішок. Крім того, Sn і Zr в бета-цеолітах є досить водостійкими, що полегшує навантажувально-розвантажувальні роботи. У той час як обмежений простір в порах цеолітів призводить до формування селективності, яку можна використовувати з перевагою для деяких реакцій, інші каталізatori були розроблені, щоб мати справу з більш великими молекулами. По ряду просторово-ускладнених молекул, існує необхідність у вивченні відповідних відновників для реакції відновлення. Ці відновники в ідеалі повинні бути економічно життєздатними, екологічними і легко доступними [22].

1.4 Аналіз кінетичних моделей органічного синтезу несиметричних ефірів

При фотолізі ароматичних сполук азидів в аеробному середовищі взаємодія триплетних нітренив з молекулярним киснем призводить до утворення лабільних частинок – нітрузооксидів. Метою цієї роботи є побудова схеми хімічних перетворень реакції загибелі ізомерних форм 4-N,N-диметиламінофенілнітрузооксиду методами кінетичного моделювання. Розрахунок кінетичних параметрів реакції здійснюється при рішенні зворотної кінетичної задачі з використанням технології паралельних обчислень.

При фотолізі ароматичних азидів в аеробному середовищі взаємодія триплетних нітренив з молекулярним киснем призводить до утворення лабільних частинок – нітрузооксидів [23]:



Передбачуваний механізм реакції представлений на рисунку 1.1.

цис – транс

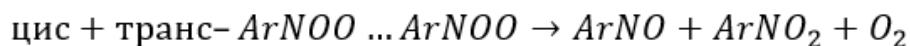
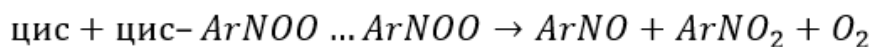


Рисунок 1.1 – Передбачуваний механізм реакції загибелі ізомерних форм -N,N-диметиламінофенил нітрозооксиду

Для встановлення механізму реакції проводиться побудова кінетичної моделі передбачуваної схеми реакції з наступним виключенням стадій з найменшими значеннями констант швидкостей стадій. Кінетична модель будується шляхом вирішення зворотної та прямої кінетичних задач. Для прискорення обчислень використовується паралельний генетичний алгоритм [23]. Приймаємо наступні позначення (Таблиця 1.3):

Таблиця 1.3 – Позначення речовин для побудови кінетичної моделі

Позначення	Речовина
x_1	цис – 4 – метоксибензогідразин ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$)
x_2	транс – 4 – метоксибензогідразин ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$)
x_3	$\text{ArNOO} \dots \text{ArNOO}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$) = цис + цис
x_4	ArNO ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$)
x_5	O_2
x_6	$\text{ArNOO} \dots \text{ArNOO}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$) = цис + транс
x_7	$\text{ArNOO} \dots \text{ArNOO}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$) = транс + транс

Згідно закону діючих мас, стадії реакції і вирази для швидкостей, будуть виглядати наступним чином (Таблиця 1.4):

Таблиця 1.4 – Стадії реакції і відповідні вирази для швидкостей

Стадії реакції	Вирази швидкостей стадій реакції
1) $x_1 \leftrightarrow x_2$	$w_1 = k_1 \cdot x_1 - k_9 \cdot x_2$
2) $2 \cdot x_1 \leftrightarrow x_3$	$w_2 = k_2 \cdot x_1^2 - k_{10} \cdot x_3$
3) $x_3 \rightarrow 1.2 \cdot x_8 + 0.8 \cdot x_3 + 0.4 \cdot x_5$	$w_3 = k_3 \cdot x_3$
4) $x_1 + x_2 \leftrightarrow x_6$	$w_4 = k_4 \cdot x_1 \cdot x_2 - k_{11} \cdot x_6$
5) $x_6 \rightarrow 1.2 \cdot x_8 + 0.8 \cdot x_3 + 0.4 \cdot x_5$	$w_5 = k_5 \cdot x_6$
6) $2 \cdot x_2 \leftrightarrow x_7$	$w_6 = k_7 \cdot x_2^2$
7) $x_7 \rightarrow 1.2 \cdot x_8 + 0.8 \cdot x_3 + 0.4 \cdot x_5$	$w_7 = k_8 \cdot x_7$

Система диференціальних рівнянь (1.4), що виражає зміну концентрацій компонентів реакції із врахуванням часу виглядає наступним чином:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dCx_1}{dt} = -w_1 - 2w_2 + 1.2(w_3 + w_5) - w_4 \\ \frac{dCx_2}{dt} = w_1 - w_4 + 1.2(w_6 + w_8) - 2w_7 \\ \frac{dCx_3}{dt} = -w_3 + w_2 \\ \frac{dCx_4}{dt} = 0.8(w_3 + w_5 + w_6 + w_8) \\ \frac{dCx_5}{dt} = 0.4(w_3 + w_5 + w_6 + w_8) \\ \frac{dCx_6}{dt} = w_4 - w_5 - w_7 \\ \frac{dCx_7}{dt} = w_7 - w_8 \end{array} \right.$$

Початкові умови:

$$x_1(0) = x_1^0; x_2(0) = x_2^0; x_3(0) = x_4(0) = x_5(0) = x_6(0) = x_7(0) = 0 \quad (1.5)$$

Система (1.4 – 1.5) є прямою кінетичною задачею.

Досліджувані речовини реакції: цис- $C_8H_{10}N_2O_2$, транс- $C_8H_{10}N_2O_2$ та $ArNO$ ($C_8H_{10}N_2O$).

Функція, що мінімізується, в результаті рішення зворотної кінетичної задачі, являє собою середньоквадратичне відхилення чисельно знайденої оптичної щільності (A^{calc}) компонента від експериментально отриманої (A^{exp}) по всіх тимчасовим точках (N) спостережуваних компонентів ($M=3$) поточного експерименту:

$$F = \sqrt{\sum_{i=1}^{M=3} \sum_{j=1}^N \left(A_{ij}^{exp} - A_{ij}^{calc} \right)^2} \quad (1.6)$$

Де константи швидкостей реакції k_1, k_2, \dots, k_{12} — шукані змінні.

Було проведено ряд обчислювальних експериментів з пошуку констант швидкостей стадій. Розрахунки ускладнювалися жорсткістю системи (порядки значень констант відрізняються \sim на $10^6 - 10^8$), тому в якості методу розв'язання системи диференціальних рівнянь обраний метод Розенброка для жорстких систем [23].

Рішення зворотної кінетичної задачі були зарекомендовані в задачах хімічної кінетики генетичним алгоритмом [2] у системі Octave з використанням параметра UseParallel в опції gaoptimset.

На сьогоднішній день опрацьовані п'ять наборів експериментальних даних з десяти. Отримані кінетичні параметри (Таблиця 1.5). Розмірності констант:

$$[k_i] = \frac{1}{c}; i = 1, 3, 5, 6, 8, 9, 10, 11; [k_i] = \frac{1}{\text{моль} \cdot c}; i = 2, 4, 7.$$

Таблиця 1.5 – Кінетичні параметри реакції загибелі ізомерних форм N - диметиламінофеніл нітрозоксиду

Константа швидкості реакції, $\frac{1}{c}, \frac{1}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	Значення
$k_1 \cdot 10^2$	24.308
$k_2 \cdot 10^5$	89.990
$k_3 \cdot 10^5$	91.599
$k_4 \cdot 10^7$	40.098
$k_5 \cdot 10^5$	11.047
$k_6 \cdot 10^7$	3.068
$k_7 \cdot 10^2$	14.543
$k_8 \cdot 10^2$	33.973
$k_9 \cdot 10^4$	70.490
$k_{10} \cdot 10^4$	83.911
$k_{11} \cdot 10^4$	78.464

На рисунку 1.1 представлений експеримент з найбільш адекватно описом експериментальних даних. Аналізуючи дані з графіка можна зробити висновок про те, що характер зміни концентрацій компонентів є адекватним, а відхилення розрахункових даних від експериментальних для деяких кінетичних кривих (в даному випадку криві x1) ще досить велика, отже, необхідно уточнення кінетичних констант, а можливо і додавання нових стадій в схему хімічних перетворень.

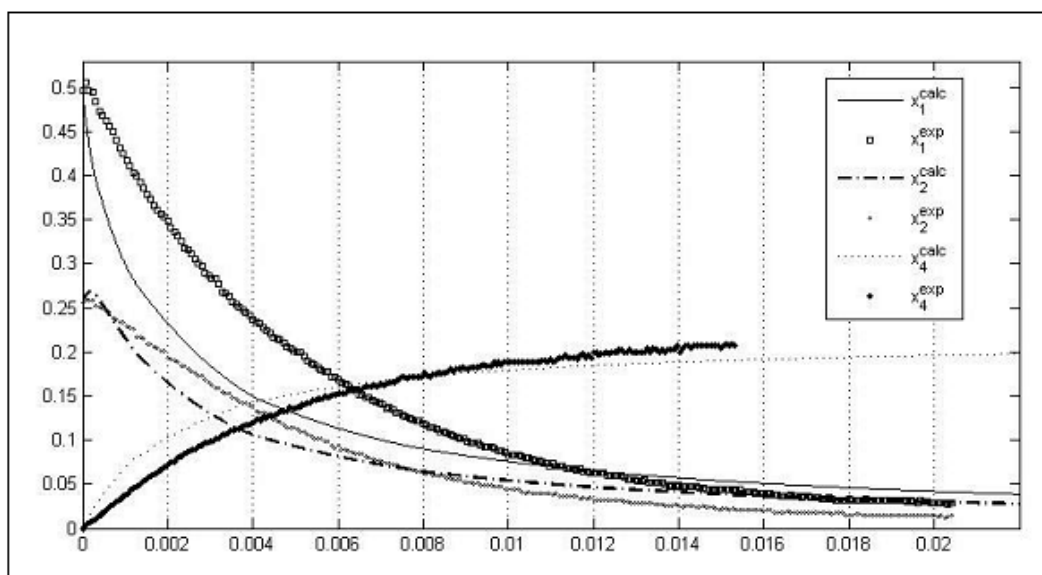


Рисунок 1.1 – Кінетичні криві витрати реагентів x_1 (цис- $C_8H_{10}N_2O_2$), x_2 (транс- $C_8H_{10}N_2O_2$) та утворення продукту x_4 ($ArNO$ ($C_8H_{10}N_2O$))

Використання паралельної реалізації генетичного алгоритму (ГА) дозволило скоротити час розрахунків приблизно в 2 рази (рисунок 1.1, час у секундах). Розрахунки проводилися на персональному 4-х ядерному комп'ютері Intel Core i5.

Таким чином, в результаті даного дослідження побудована математична модель процесу загибелі ізомерних форм 4-N,N-диметиламінофенілнітрозооксида, що вимагає, додаткового вивчення. Розрахунок кінетичних параметрів реакції здійснювався при вирішенні зворотної кінетичної задачі з використанням технології паралельних обчислень, що дозволило істотно скоротити час проведення розрахунків.

1.6 Особливості комп'ютерного моделювання кінетики процесів

Комп'ютерне моделювання – метод розв'язування задачі аналізу або синтезу складної системи, що ґрунтується на використанні її комп'ютерної моделі. Сутність комп'ютерного моделювання полягає у відшукуванні кількісних і якісних результатів із залученням наявної моделі.

Комп'ютерна модель складної системи має якомога повніше відбивати всі основні фактори й взаємозв'язки, що характеризують реальні ситуації, критерії та обмеження. До того ж модель має бути настільки універсальною (щоб охоплювати якнайширше коло близьких за призначенням об'єктів) настільки й простою (щоб сприяти виконанню необхідних досліджень із мінімальними витратами).

Комп'ютерне моделювання (обчислювальний експеримент) має істотні переваги перед натурним експериментом. По-перше, не потрібно проводити експеримент на реальних фізичних, економічних чи інших об'єктах, тому затрати на різні комп'ютерні експерименти набагато менші, ніж на натурні експерименти. Масштаби експериментів можна вибрати на свій розсуд, при цьому є можливість проведення багатократних дослідів із поступовими змінами вхідних даних задачі. По-друге, проведення реальних експериментів у деяких галузях науки небезпечне (екологія, ядерна фізика) або неможливе (астрофізика). По-третє, у процесі побудови математичних моделей для проведення обчислювального експерименту і під час їхнього дослідження можна проаналізувати і зрозуміти характеристики досліджуваного об'єкта.

Процес отримання метилпропилового ефіру за реакцією відновлення анісового ефіру до анісового спирту з подальшою його естерифікацією у відповідний ефір є досить новим і вимагає проведення комп'ютерного моделювання процесу з метою розрахунку необхідних умов протікання процесу та підбору технологічного обладнання для його реалізації. Тож для вирішення даної задачі доцільним буде створення автоматизованої системи наукових досліджень.

Автоматизована система наукових досліджень – це програмно-апаратний комплекс на базі засобів обчислювальної техніки, призначений для проведення наукових досліджень або комплексних випробувань зразків нової техніки на основі отримання і використання моделей досліджуваних об'єктів, явищ і процесів.

Автоматизована система наукових досліджень довела свою актуальність та перспективність, так як дозволяє провести комп'ютерне моделювання процесу, що дає змогу визначити основні параметри протікання процесу, які необхідно забезпечувати. З використанням автоматизованої системи значно полегшується вибір технологічного обладнання для проведення процесу. Провівши моделювання процесу з використанням автоматизованої системи можна зробити висновок про його ефективність, екологічний вплив та доцільність проведення даного типу реакції у виробничих масштабах, що є більш економічно вигідним та швидшим варіантом в порівнянні з експериментальним методом дослідження.

Автоматизована система наукових досліджень дає можливість швидкого збору даних про необхідний процес та точний розрахунок констант та параметрів процесу, генерує звіти з результатами у зручній для користувача формі, дає можливість взаємодії з вже існуючими автоматизованими системами з метою розширення своїх можливостей та отримання більш глибоких та надійних результатів.

При розробці автоматизованої системи наукових досліджень (АСНД) розробник керується наступними цілями:

- 6) забезпечення високих темпів науково-технічного прогресу;
- 7) підвищення ефективності та якості наукових досліджень на основі отримання або уточнення за допомогою АСНД математичних моделей досліджуваних об'єктів, явищ або процесів, а також застосування цих моделей для проектування, прогнозування та управління;
- 8) підвищення ефективності розроблюваних з допомогою АСНД об'єктів, зменшення витрат на їх створення;
- 9) отримання якісно нових наукових результатів, досягнення яких принципово неможливо без застосування АСНД;
- 10) скорочення термінів, зменшення трудомісткості наукових досліджень і комплексних випробувань зразків нової техніки.

Досягнення цілей створення автоматизованої системи наукових досліджень забезпечується шляхом:

- 7) систематизації та вдосконалення процесів наукових досліджень і випробувань на основі застосування математичних методів і засобів обчислювальної техніки;
- 8) комплексної автоматизації дослідних робіт в науково-дослідницькій організації з необхідною перебудовою її структури та кадрового складу;
- 9) підвищення якості управління науковими дослідженнями;
- 10) застосування ефективних математичних методів організації та планування експериментів;
- 11) використання методів обробки та представлення результатів наукових досліджень і випробувань у вигляді математичних моделей, що мають задану форму;
- 12) заміни натурних випробувань і макетування математичним моделюванням.

При створенні і розвитку автоматизованої системи наукових досліджень рекомендується застосовувати наступні принципи:

- 9) послідовне розширення сфери автоматизації наукових досліджень;
- 10) інтеграція АСНД;
- 11) типізація, уніфікація і стандартизація компонентів АСНД;
- 12) тиражування типових підсистем і компонентів АСНД;
- 13) застосування єдиної методології створення і розвитку АСНД;
- 14) системний підхід до проектування;
- 15) адаптивність;
- 16) розробка критеріїв ефективності АСНД;

Спираючись на всі вимоги до автоматизованої системи наукових досліджень сформуємо завдання на дослідження в даній магістерській дисертації.

1.7 Постановка задачі дослідження

Аналіз літературних джерел на тему органічного синтезу ефірів показав, що однією з найпоширеніших реакцій є реакція відновлення анісового альдегіду до анісового спирту з подальшою його етерифікацією у відповідний ефір з використанням гетерогенних цеолітних каталізаторів.

Даний процес є досить новим тому доцільною є розробка автоматизованої системи, яка б давала змогу пришвидшити процес моделювання від дослідження процесу до моделювання реакторів для виведення даного процесу на рівень виробничих масштабів.

Так як тема розробки автоматизованої системи моделювання реакторів є досить актуальною для сьогодення, то саме вона була обрана для даної магістерської дисертації. Тож мету досліджень, об'єкт та предмет досліджень, було сформульовано наступним чином:

Мета досліджень: експериментальних досліджень на лабораторному обладнанні; газової хроматографії із сумісним програмним забезпеченням NetChrom; математичного моделювання; параметричної ідентифікації кінетичних моделей; алгоритмізації із застосуванням числових методів і програмування.

Об'єкт дослідження: автоматизована система моделювання реакторів для процесів органічного синтезу ефірів.

Предмет дослідження: комп'ютерно – інтегровані технології дослідження реакторів для проведення гетерогенних каталітичних процесів органічного синтезу ефірів з використанням у процесі нових каталізаторів.

Відповідно до сформульованої мети дослідження в роботі необхідно виконати наступні задачі дослідження:

- 1) проаналізувати сучасний стан досліджень у сфері математичного моделювання гетерогенних каталітичних процесів органічного синтезу ефірів;

- 2) провести експериментальні дослідження гетерогенних процесів відновлення альдегідів за участі цеолітних каталізаторів та дослідити їх властивості;
- 3) на основі отриманих експериментальних значень скласти математичну модель процесу та провести комп'ютерне моделювання реакції відновлення анісового альдегіду;
- 4) перевірити математичну модель на адекватність шляхом порівняння отриманих даних експериментальним та розрахунковим шляхами;
- 5) зробити пошук серед існуючих реакторів для гетерогенно-каталітичних процесів синтезу несиметричних ефірів з метою формування єдиної бази даних реакторів;
- 6) спираючись на отримані результати розробити автоматизовану систему моделювання реакторів для процесу органічного синтезу ефірів спираючись на базу даних вже наявних реакторів.

Враховуюче все вище сказане мета даної магістерської дисертації є розробка автоматизованої системи моделювання реакторів для процесів органічного синтезу ефірів.

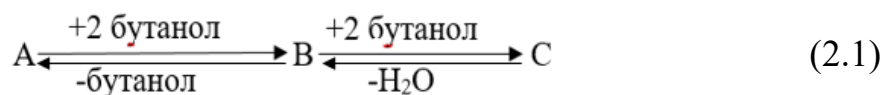
2 ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ НЕСИМЕТРИЧНИХ ЕФІРІВ

2.1 Характеристика експериментальної установки

В ході наукових досліджень було проведено наступний експеримент:

– відновлення анісового альдегіду в анісовий спирт з подальшою етерифікацією отриманого спирту у відповідний ефір за механізмом МПВ;

Схема реакції перетворення анісового альдегіду в анісовий спирт з подальшою етерифікацією виглядає наступним чином (2.1):



де *A* - анісовий альдегід (п - метоксибензальдегід);

B - анісовий спирт (п - метоксибензиловий спирт);

C - метилпропиловий ефір (4 - метоксибензил 1 - метилпропил етер).

Анісовий альдегід (п-метоксибензальдегід) відновлюється до анісового спирту (п-метоксибензиловий спирт), після чого він етерифікується і утворюється 4-метоксибензил 1-метилпропил етер.

Анісовий альдегід є маслянистою рідиною з пряним запахом, який міститься в ефірних маслах рослин. Анісовий альдегід, у промисловості, отримують з анетолу, головного компонента ефірного масла анісу. При відновленні анісового альдегіду утворюється анісовий спирт [24].

Дана речовина застосовується як компонент парфумерних композицій, харчових есенцій, сировина для отримання ароматичних речовин (анісилацетата), а також в синтезі деяких лікарських препаратів [25].

Таблиця 2.1 – Характеристики анісового альдегіду

<i>Характеристика</i>	<i>Значення</i>
Систематична назва	4-метоксибензальдегід
Традиційна назва	Анісовий альдегід
Хімічна формула	$C_8H_8O_2$
Раціональна формула	$n-CH_3OC_6H_4CHO$
Густина, г/см ³	1,12 (20°C)
Молярна маса, г/моль	136,15
Температура кипіння, °C	143
Температура плавлення, °C	1

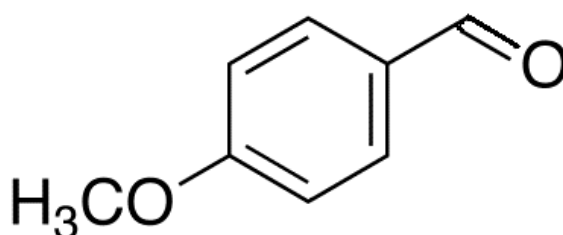


Рисунок 2.1 – Структурна формула анісового альдегіду

Анісовий спирт – це органічна сполука, яка представляє собою безбарвну рідину, що використовується в якості ароматизатору в парфумерії. Може бути отриманим природним чином – з анісу, але зазвичай промислово його отримують відновленням анісової альдегіду [25].

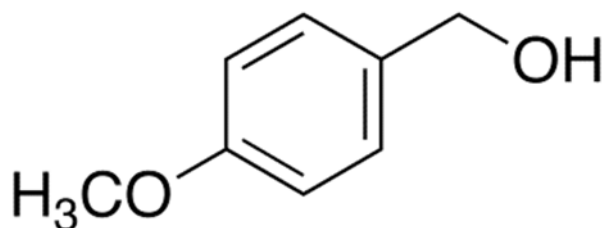


Рисунок 2.2 – Структурна формула анісового спирту

Таблиця 2.2 – Характеристики анісового спирту

<i>Характеристика</i>	<i>Значення</i>
Традиційна назва	Анісовий спирт
Систематична назва	n-метоксибензиловий спирт
Хімічна формула	$C_8H_{10}O_2$
Раціональна формула	$CH_3OC_6H_4CH_2OH$
Густина, г/см ³	1.113
Молярна маса, г/моль	138.17
Температура кипіння, °C	259
Температура плавлення, °C	22–25

Експеримент проводився на лабораторному реакторі ідеального змішування при сталому температурному режимі (підтримувалась температура 95°C). Відновлення анісового альдегіду до анісового спирту проводилось за механізмом Меєрвейна – Понндорфа – Верлея. Даний механізм використовується для відновлення карбонільних сполук. Утворений анісовий спирт етерифікувався у відповідний ефір. У цій послідовній реакції використовувався один цеолітний каталізатор, який і був розроблений саме для таких реакцій. В ході експерименту знімали пробу через певні проміжки часу. Реагенти і продукти реакції аналізували за допомогою газового хроматографа Кристаллюкс 4000.

Перед проведенням реакції, підготовлюють каталізатори, методом попередньо прокалювання при температурі 600°C протягом 2 годин. Для МПВ відновлення, 1 ммоль субстрату і 5мл 2-бутанолу (65 ммоль) поміщають в двогорлу, круглодонну колбу об'ємом 25 мл, забезпечену мембраною. Колбу нагрівають до температури кипіння (82°C) в масляній ванні. До реакційної суміші додають каталізатор (100 мг).

Експериментальна установка (рисунок 2.3) складається із лабораторного реактора (1), який представляє собою круглу колбу в якій містить реакційна суміш із каталізатором та трубки-холодильника довжиною 1 м та діаметром 4мм (2). В якості мішалки використовується «таблетка», що складається з магніту, покритого інертним тефлоновим покриттям. Використовується декілька разів. Установка містить регулятор обертів мішалки (3) (даний експеримент проводиться при кількості обертів 100 на хвилину).

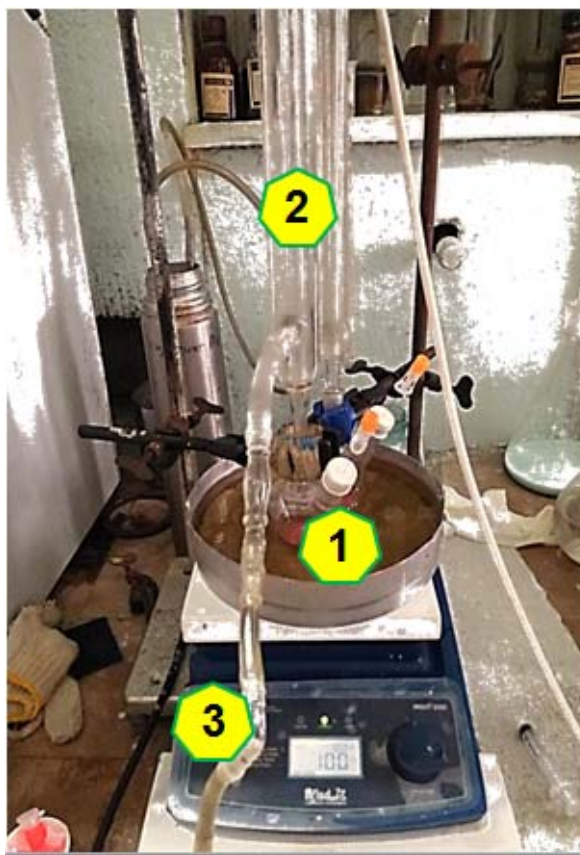


Рисунок 2.3 – Схема експериментальної установки отримання анісового етеру: 1 - реактор перемішування; 2 – холодильник; 3 - магнітна мішалка з підігрівом

В лабораторний реактор (1) завантажуються вихідні реагенти та порошкоподібний каталізатор. Реактор обладнаний магнітною мішалкою з підігрівом «WiseStir® MSH-20D DAIHAN» (рисунок 2.4). Інтенсивність перемішування становить 100 обертів мішалки за хвилину [26].

В реакторі одночасно відбувається відновлення анісового альдегіду до анісового спирту з подальшою його естерифікацією у ефір за участі одного каталізатора.



Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд моделі WiseStir® MSH-20D

На рисунку 2.4 цифрами позначено:

- тримач температурного сенсору;
- зажим;
- дріт для підключення;
- температурний сенсор.

Основні характеристики даного приладу [27]:

- модель магнітної мішалки з підігрівом містить модуль вбудованого цифрового керування, що дає змогу підтримувати ізотермічний режим реакції;

– вбудований таймер можна використовувати для установки часу роботи. Час перемішування і (або) час нагрівання встановлюється після вибору відповідного режиму роботи. Після закінчення встановленого часу перемішування і (або) нагрів будуть автоматично припинено;

– при використанні температурного сенсора SS 200 (SS 210) для вимірювання температури проби в посудині вбудований контролер, який приймає сигнал про температуру проби (рідини) в посудині. І виміряне значення температури, що відображається на РК-дисплеї, відповідає температурі проби в посудині.

Після завершення установок швидкості перемішування, температури і таймера, можна перевести прилад в режим блокування для захисту установок від випадкової зміни [27].



Рисунок 2.5 - Панель керування WiseStir® цифрової мішалки з підігрівом

На рисунку 2.5 цифрами позначено наступне:

- 1 - лампочки – індикатори стану робочого процесу (нагрівання, перемішування, таймер);
- 2 - верхнє число на дисплеї – «Встановлене значення»;
- 3 - нижнє число на дисплеї – «Виміряне значення»;
- 4, 5, 6 – лампочки – індикатори обраного режиму роботи мішалки;

- 7 – індикатор ввімкнення таймеру;
- 8 - MODE- кнопка вибору режиму роботи;
- 9 - «Jog Shuttle» -кнопка «Повернути та натиснути»

2.2 Методики проведення експериментальних досліджень та синтезу цеолітів

В реактор через спеціальну пробку підведена голка для відводу проб. Для дослідження знімають проби через певні діапазони часу (15 хв, 30 хв, 1 година, 2 години, 4 години, 6 годин, 10 годин і т.д.).

Після 10 годин вміст реактора вивантажується в центрифугу, де каталізатор відділяється від продуктів реакції. Цеолітний гетерогенний каталізатор може використовуватись повторно.

Вода або конденсат, що утворюється в ході реакції в наслідок естерифікації спирту відводиться в холодильник.

В якості каталізатора виступають екстраширокопористі цеоліти типу BEA (beta або β), в які інкорпоровано метал олово (Sn-BEA) або цирконій (Zr-BEA) (питома поверхня близько 300 $\text{мм}^2/\text{г}$) або складні оксиди на основі магнію і алюмінію приготовані шляхом розкладу гідроталькіту ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) і з вбудованим оловом в кристалічну решітку (питома поверхня близько 100-120 $\text{мм}^2/\text{г}$). Вміст інкорпорованого металу становить до 2%.

Реагенти і продукти реакції аналізувалися за допомогою газового хроматографа Кристаллюкс 4000, МетаХром з ПД детектором і капілярною колонкою з використанням мезитилену у якості внутрішнього стандарту (рисунок 2.6).

Хроматограф «Кристаллюкс-4000М» автоматизовано обробляє хроматографічну інформацію за рахунок наявності сумісного програмного забезпечення NetChrom, куди передаються дані про пробу і де вони обробляються, в тому числі тут реалізовані функції автоматичного регулювання

температури термостатів, витрат газу-носія і допоміжних газів, автоматичного підпалу детекторів і контролю горіння полум'я в процесі роботи, вимірювання сигналів детекторів за допомогою 24-розрядного АЦП [28].



Рисунок 2.6 - Хроматограф «Кристаллюкс-4000М»

Аналітичний блок має 2 незалежних канали розподілу і обробки інформації і складається з термостата колонок, змінного аналітичного модуля і блоку електронного управління потоками газів (див. рисунок 2.7). Для запуску аналізу в кожному каналі передбачена кнопка «Старт» [28].



Рисунок 2.7 - Термостат хроматографа «Кристаллюкс-4000М»

Хроматограф складається з аналітичного блоку і станції управління, контролю і обробки хроматографічної інформації, в якості якої використовується персональний комп'ютер і програма «Netchrom», що працює в середовищі «Windows» (рисунок 2.8). Програма забезпечує управління і обробку хроматографічних сигналів. Підключається хроматографу здійснюється за допомогою USB [28].

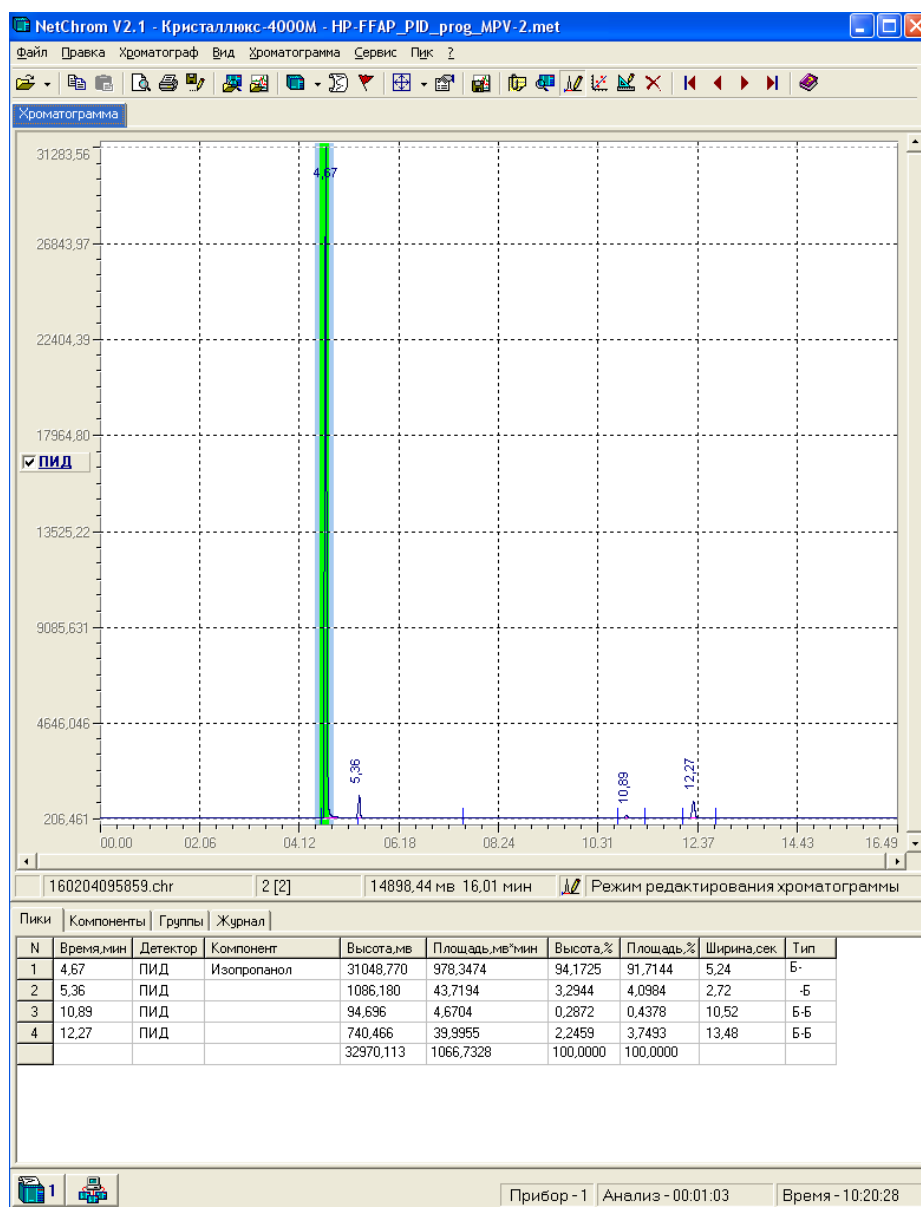


Рисунок 2.8 - Вікно результатів програми NetChrom

Також в програмі NetChrom можна переглянути паспорт хроматограми (рисунк 2.9). Тут наведена інформація щодо типу хроматографа, часу відбору проби, типу модулів детекторів та поле коментарів, в якому можна вказати назву введеної проби, час, коли її було відібрано та інше.

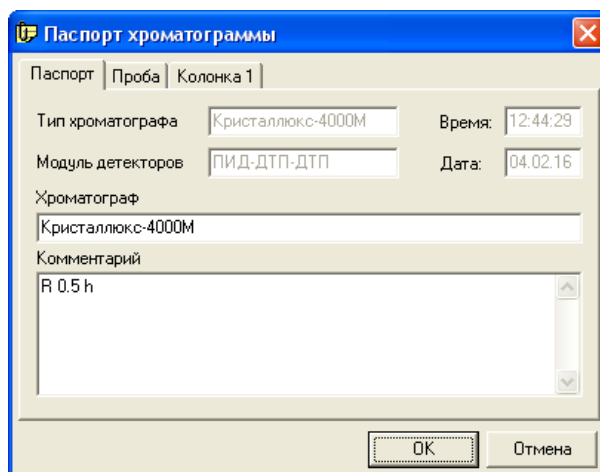


Рисунок 2.9 - Вікно перегляду паспорту хроматограми

На рисунку 2.10 наведено вікно перегляду параметрів хроматографа. Тут відображається температура колонки та детектора у градусах Цельсія, температура випаровувача, теплопровідність газів та тиск в атмосферах.

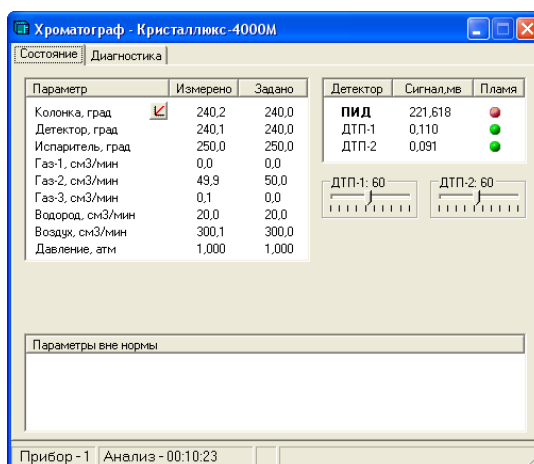


Рисунок 2.10 - Вікно перегляду параметрів хроматографа

Аналіз проби триває близько 15 хв (в залежності від розміру та складності молекули, що аналізується). Після чого відбувається підготовка до наступної проби (триває в середньому 3 хвилини).

Синтез цеолітів структурного типу ВЕА проводили за наступною модифікованою методикою. Розраховану кількість гідроксиду натрію і органічного темплату розчиняли в 12,5 мл води. Джерело алюмінію (ізопропоксид алюмінію) додавали після 30 хв. перемішування. Потім з інтервалом в 30 хв. в реакційну суміш вводили джерело олова ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) чи цирконію ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), тетраетилортосилікат і додаткову кількість етилового спирту. Реакційну суміш витримували в герметичній ємності протягом 12 – 14 год при температурі 65 °С і перемішували, потім поміщали в сталевий автоклав з герметичним тefлоновим вкладишем, в якому проводили гідротермальну обробку протягом 10 – 20 діб при 150 °С і постійному перемішуванні зі швидкістю 60 об/хв. Утворений після гідротермальної обробки осад відфільтровували, промивали 2 рази водою, спиртом і висушували при кімнатній температурі протягом доби, прожарювали для видалення темплату 5 год. при температурі 600 °С.

Адсорбційні властивості матеріалів досліджували методом низькотемпературної адсорбції азоту при 77 К, використовуючи аналізатор пористих матеріалів «Soptomatic-1990».

На першій стадії процесу відновлення анісового альдегіду до анісового спирту спостерігається відновлення останнього за реакцією Меєрвейна-Понндорфа-Верлея. В якості відновника виступає 2-бутанол, який окислюється до 2-бутанону (рисунок 2.11).

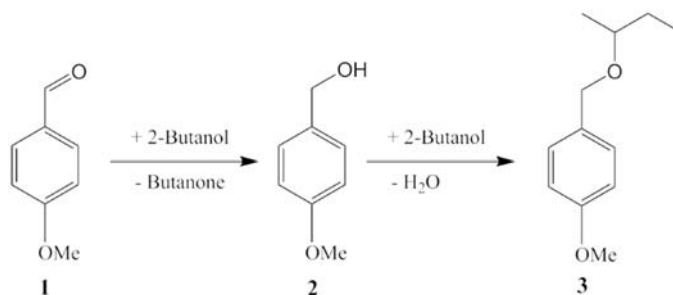


Рисунок 2.11 – Реакція відновлення анісового альдегіду в присутності 2-бутанолу

В подальшому утворений спирт (2) взаємодіє з надлишком 2-бутанолу з утворенням ефіру (3). Для всіх досліджуваних цеолітів основним продуктом процесу відновлення п-метоксибензальдегіду є ефір (3). Варто зазначити, що завдяки наявності високої концентрації сильних кислотних центрів Бренстеда спостерігається практично миттєве перетворення утвореного спирту (2) в ефір (3). Варто відзначити, що високий вміст кислотних центрів Бренстеда також сприяє утворенню побічних продуктів, селективність яких зростає зі збільшенням концентрації центрів такого типу.

В ряду цеолітів спостерігається збільшення величини конверсії з 18% до 80% за 10 годин. При цьому, спостерігається поглиблення процесу утворення побічних продуктів, селективність за якими може досягати до 25%. Також при незначному зростанні концентрації кислотних центрів Льюїса зі 150 мкмоль/г до 180 мкмоль/г відбувається зростання майже у 2 рази каталітичної активності матеріалу, а саме, конверсія анісового альдегіду складає 40 % та 80% за 10 годин, відповідно. Вірогідно, на наявність та величину каталітичної активності таких матеріалів суттєвим чином впливає наявність цирконію у кристалічній решітці одержаного цеоліту. Хоч у літературі і показано можливість одержання каталітично-активних Al-BEA в даній реакції, проте у наших дослідженнях AlSn-BEA та AlZr-BEA проявили більш високу каталітичну активність в порівнянні з ієрархічним Al-BEA, що свідчить на користь гіпотези про більш суттєвий вплив наявності елементу четвертої групи (Sn, Zr) в порівнянні з

алюмінієм на каталітичні властивості матеріалів в процесі відновлення анісового альдегіду 2-бутанолом. Додатковим підтвердженням цієї гіпотези може свідчити факт відсутності конверсії анісового альдегіду при використанні цеоліту AlSn, який характеризується наявністю значної кількості кислотних центрів Льюїса та Бренстеда алюмінію. Збільшення концентрації цирконію зі зростанням довжини гідрофільної частини, вірогідно, пояснюється внесенням додаткової кількості заряду темплатоме. Разом зі збільшенням конверсії альдегіду спостерігалось зменшення селективності по цільовому продукту 3.

Для реакції відновлення анісового альдегіду розрахунки проводились для різних каталізаторів. В таблицях 2.3 - 2.6 зведено експериментальні значення концентрацій анісового альдегіду та ефіру для різних каталізаторів.

Таблиця 2.3 – Експериментальні значення концентрацій анісового альдегіду та ефіру для цеолітних каталізаторів типу AlZrBEA11SD2 та AlZrBEA12SD3

Т, год	Каталізатор			
	AlZrBEA11SD2		AlZrBEA12SD3	
	Концентрація анісового альдегіду, кмоль/м ³	Концентрація ефіру, кмоль/м ³	Концентрація анісового альдегіду, кмоль/м ³	Концентрація ефіру, кмоль/м ³
0	0,235	0	-	-
0,5	0,19545	0,03955	-	-
1	0,17408	0,06092	0,20692	0,02808
2	0,12952	0,10548	0,18977	0,04523
4	0,0898	0,1452	0,1605	0,0745
10	0,04012	0,19488	0,12067	0,11433
24	0,01448	0,22052	0,08217	0,15283

Таблиця 2.4 – Експериментальні значення концентрацій анісового альдегіду та ефіру для цеолітних каталізаторів типу SnAIBEA11SD9 та SnAIBEA14SD9

Т, год	Каталізатор			
	SnAIBEA11SD9		SnAIBEA14SD9	
	Концентрація анісового альдегіду, кмоль/м ³	Концентрація ефіру, кмоль/м ³	Концентрація анісового альдегіду, кмоль/м ³	Концентрація ефіру, кмоль/м ³
0	0,235	0	0,235	0
0,5	0,22442	0,01058	0,217	0,018
1	0,21704	0,01796	0,20531	0,02969
2	0,1996	0,0354	-	-
4	0,19245	0,04255	0,17391	0,06109
10	0,17525	0,05975	0,146	0,089
24	0,15933	0,07567	0,14009	0,09491

Таблиця 2.5 – Експериментальні значення концентрацій анісового альдегіду та ефіру для цеолітних каталізаторів типу AlZrBEA12SD9 та AlZrBEA12SD3

Т, год	Каталізатор			
	AlZrBEA12SD9		AlZrBEA12SD3	
	Концентрація анісового альдегіду, кмоль/м ³	Концентрація ефіру, кмоль/м ³	Концентрація анісового альдегіду, кмоль/м ³	Концентрація ефіру, кмоль/м ³
0	0,235	0	0,235	0
0,5	0,19872	0,03628	-	-
1	0,19479	0,04021	0,22042	0,01458
2	0,18928	0,04572	0,20818	0,02682
4	0,18107	0,05393	0,20311	0,03189
10	0,17347	0,06153	0,19439	0,04061
24	0,14732	0,08768	0,22042	0,01458

Таблиця 2.6 – Експериментальні значення концентрацій анісового альдегіду та ефіру для цеолітних каталізаторів типу SnAIBEA13SD9

Т, год	Каталізатор SnAIBEA13SD9	
	Концентрація анісового альдегіду, кмоль/м ³	Концентрація ефіру, кмоль/м ³
0	0,235	0
0,5	0,23319	0,00181
1	0,22968	0,00532
2	0,22612	0,00888
4	0,21245	0,02255
10	0,20891	0,02609
24	0,19772	0,03728

З використанням отриманих експериментально концентрацій було побудовано графічну інтерпретацію концентрацій різних компонентів реакції відновлення анісового альдегіду до відповідного ефіру за механізмом Меєрвейна-Понндорфа-Верлея від часу протікання реакції (Рис. 2.12 – 2.18). Також було побудовано графічну інтерпретацію ступеня перетворення (конверсії) від часу для різних каталізаторів (Рис. 2.19).

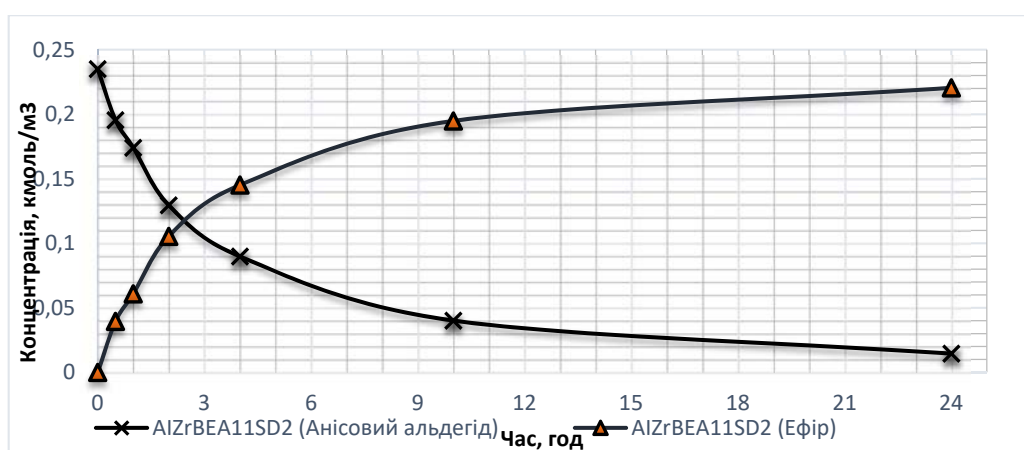


Рисунок 2.12 - Графічна інтерпретація експериментально отриманих концентрацій анісового альдегіду та ефіру від часу для каталізатора типу AlZrBEA11SD2

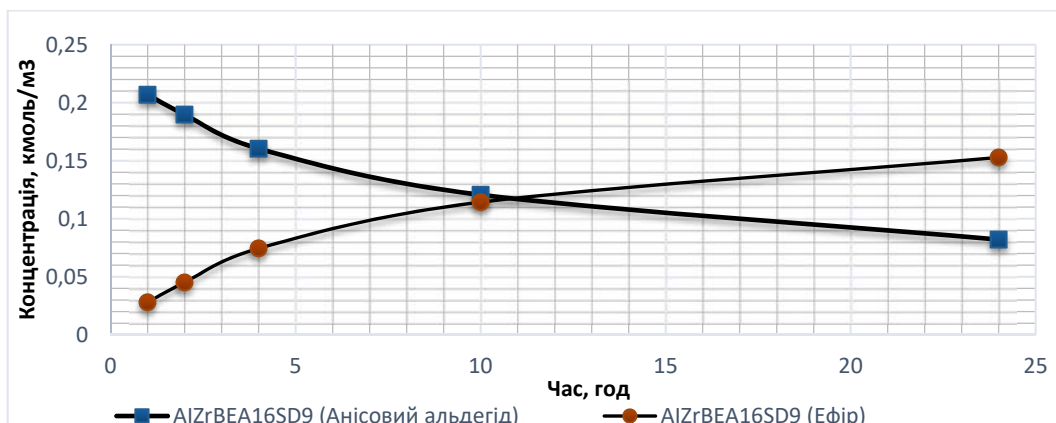


Рисунок 2.13 - Графічна інтерпретація експериментально отриманих концентрацій анісового альдегіду та ефіру від часу для каталізатора типу AIZrBEA16SD9

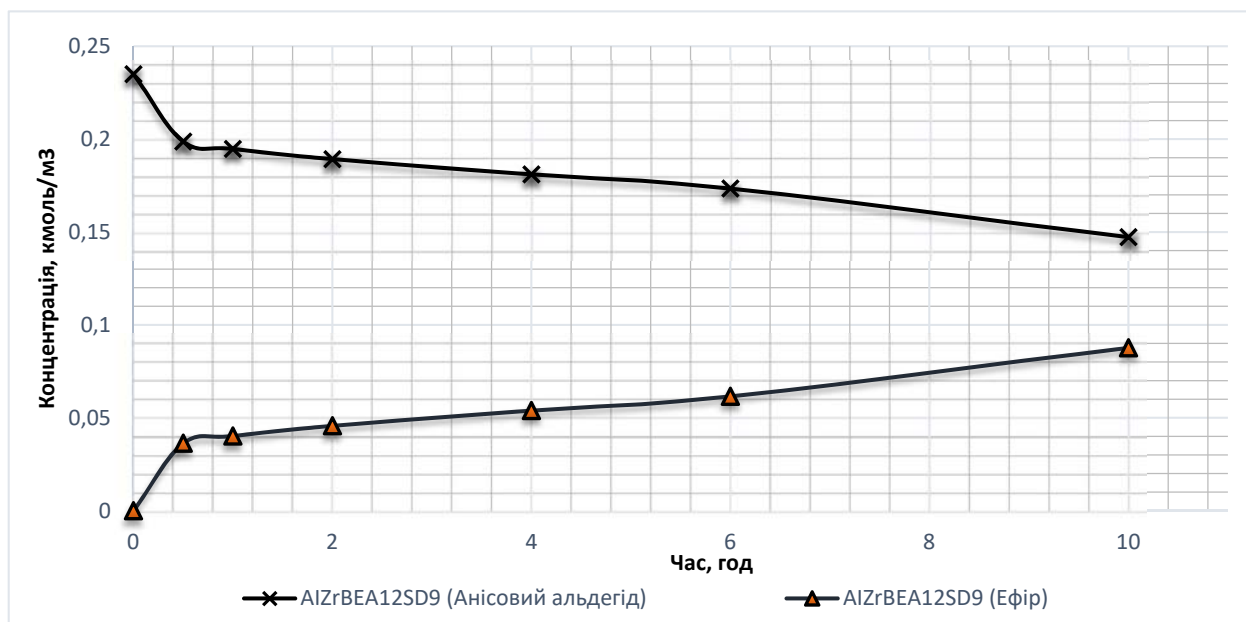


Рисунок 2.14 - Графічна інтерпретація експериментально отриманих концентрацій анісового альдегіду та ефіру від часу для каталізатора типу AIZrBEA12SD9

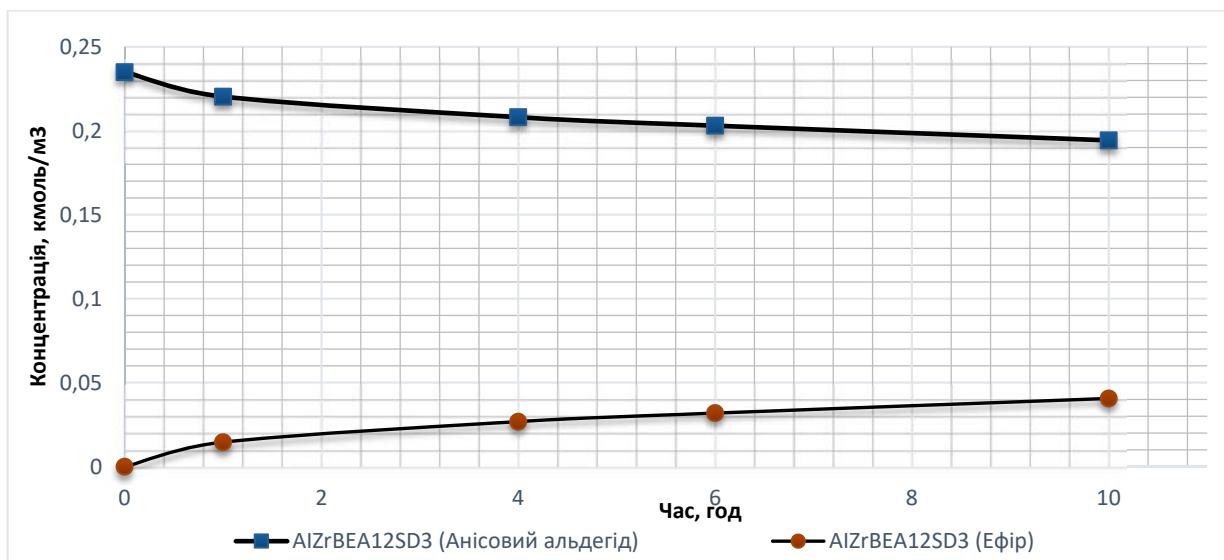


Рисунок 2.15 - Графічна інтерпретація експериментально отриманих концентрацій анісового альдегіду та ефіру від часу для каталізатора типу AlZrBEA12SD3

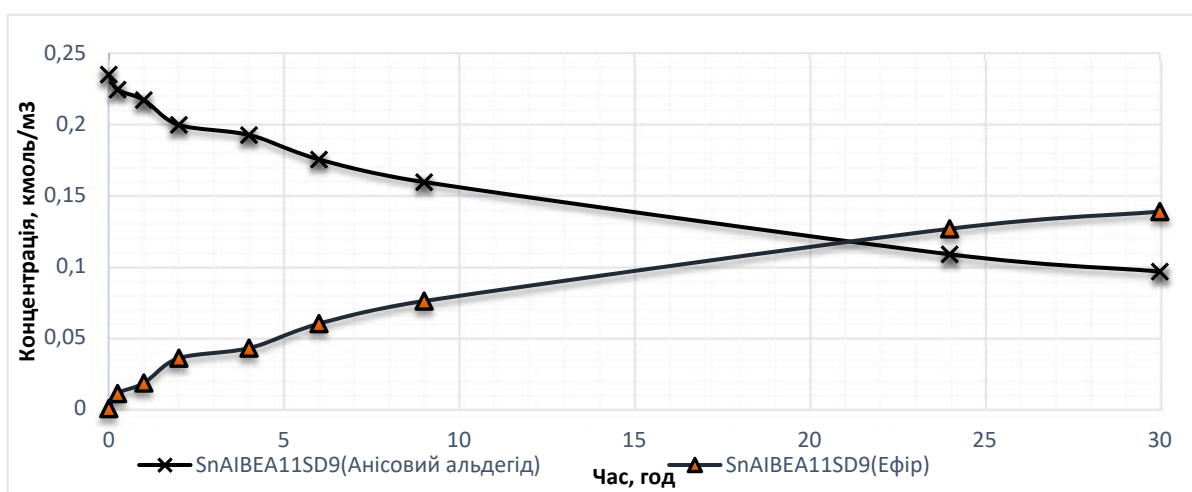


Рисунок 2.16 - Графічна інтерпретація експериментально отриманих концентрацій анісового альдегіду та ефіру від часу для каталізатора типу SnAlBEA11SD9

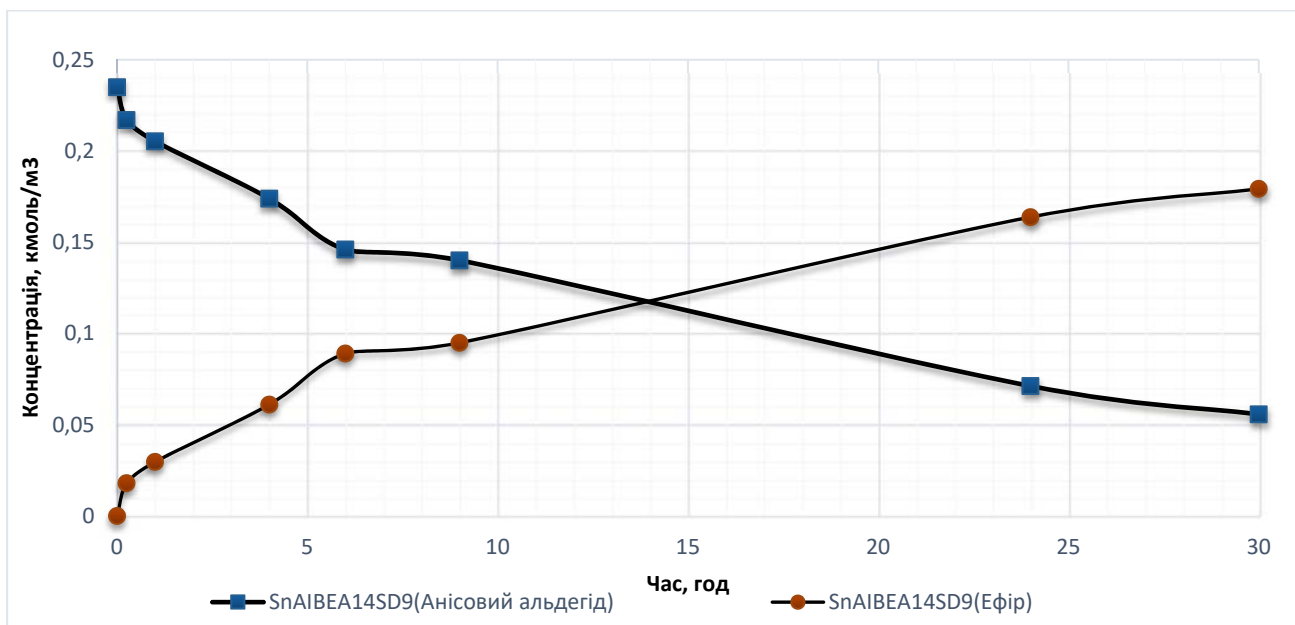


Рисунок 2.17 - Графічна інтерпретація експериментально отриманих концентрацій анісового альдегіду та ефіру від часу для каталізатора типу SnAlBEA14SD9

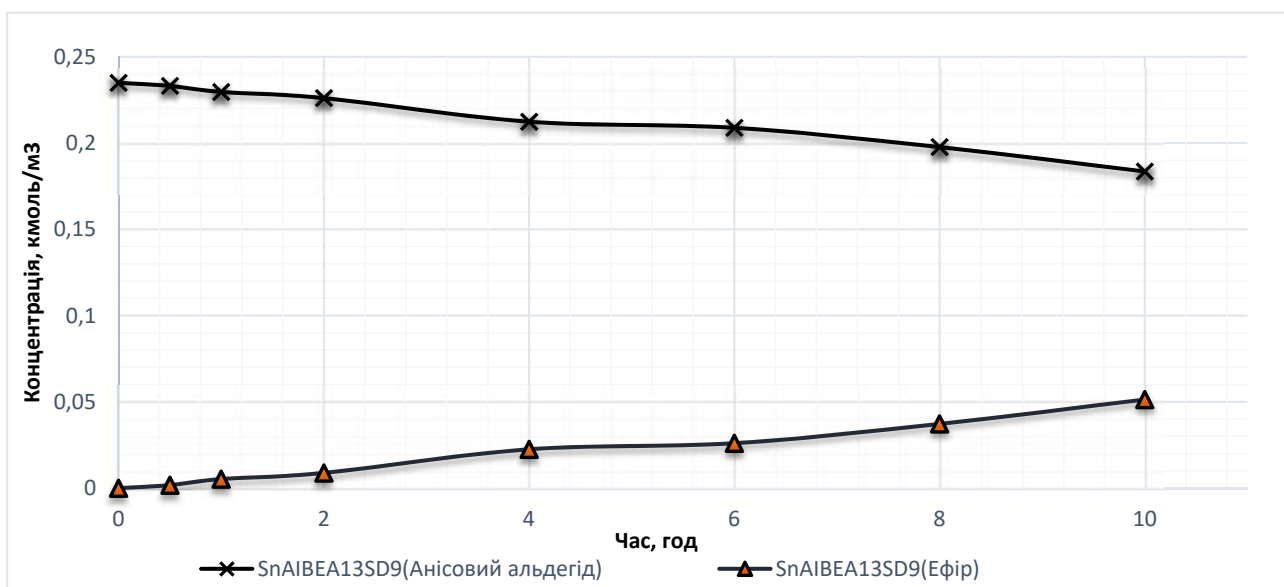


Рисунок 2.18 - Графічна інтерпретація експериментально отриманих концентрацій анісового альдегіду та ефіру від часу для каталізатора типу SnAlBEA13SD9

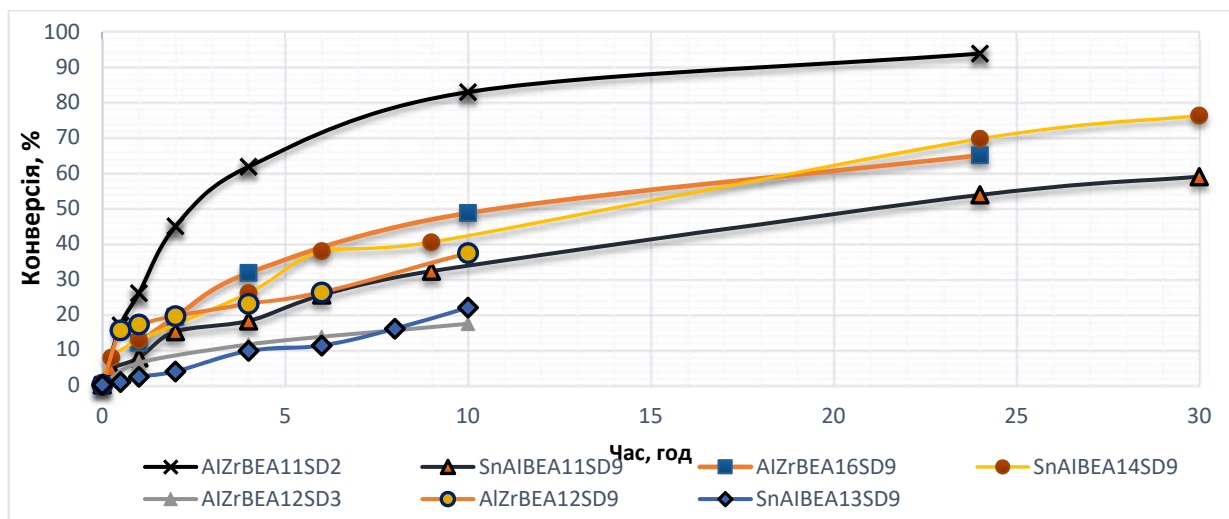


Рисунок 2.19 - Графічна інтерпретація ступеня перетворення анісового альдегіду від часу для різних каталізаторів

Із наведених графіків можна сказати, що серед досліджуваних каталізаторів найбільш активним для даної реакції є цеолітний каталізатор AlZrBEA11SD2, ступінь перетворення анісового альдегіду складає 93.84 %. При проведенні експерименту, каталізатори показали різну активність. Із врахуванням ефективності процесу, реакції де анісовий альдегід прореагував менше 40 % , а саме при каталізаторах типу AlZrBEA12SD3, AlZrBEA12SD9, SnAlBEA13SD9 в подальших розрахунках досліджувати не будемо.

2.3 Побудова кінетичної моделі процесу відновлення анісового альдегіду

В основі побудови кінетичної моделі лежить механізм процесу, тобто сукупність елементарних стадій, що призводять до перетворення вхідних реагентів в кінцевий продукт реакції.

Побудуємо кінетичну модель процесу відновлення анісового альдегіду до анісового спирту з подальшою його етерифікацією у відповідний ефір за механізмом МПВ.

Дана реакція відбувається на цеолітних пористих катализатора типу ВЕА при сталому температурному режимі в стаціонарних умовах. Каталітична реакція на твердому пористому катализаторі є багатостадійним процесом. Кожна стадія процесу здійснюється з певною швидкістю та характеризується певним опором. Кінетика лімітуючої стадії визначає кінетику всього багатостадійного процесу [29]. Оскільки енергія активації досліджуваної реакції складає 43 ккал/моль, то за [29], якщо енергія активації складає більше 20 – 30 ккал/моль, то реакція проходить в кінетичній області, а реакціям в дифузійній області – нище 7 ккал/моль. Тому лімітуючою стадією даного процесу буде власне хімічна реакція.

Виходячи з вище сказаного, математичний опис реакції відновлення анісового альдегіду (2.1) представляє собою систему з трьох диференціальних рівнянь:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k_4 C_B \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B - k_3 C_C + k_4 C_B \\ \frac{dC_C}{dt} = k_3 C_B - k_4 C_C \\ \text{при п.у. } C_A(0) = C_{A0}, C_B(0) = C_C(0) = 0, T = \text{const} \end{array} \right. \quad (2.2)$$

де C_A – концентрація компонента А (анісовий альдегід), кмоль/м³; C_B – концентрація компонента В (анісовий спирт), кмоль/м³; C_C – концентрація компонента С (ефір), кмоль/м³; k_i — константа швидкості елементарної хімічної реакції (i від 1 до 4), 1/с.

2.4 Параметрична ідентифікація кінетичної моделі

Параметрична ідентифікація кінетичної моделі полягає у визначенні констант швидкості k , які найкраще описують експериментальні криві в рамках даної моделі.

Для визначення констант швидкосту було обрано метод Адамса — це група методів чисельного інтегрування звичайних диференціальних рівнянь, які дозволяють обчислювати таблицю наближених значень розв'язку за даними в початкових точках.

В однокрокових методах для обчислення значення y_{n+1} використовується значення тільки y_n і для підвищення точності при фіксованому кроці необхідно проводити обчислення великої кількості допоміжних величин. Це є причиною того, що для багатьох задач застосування формул Рунге-Кутти неможливе внаслідок надто великого обсягу обчислень. Тому часто раціональніше переходити до багатокрокових методів, які дають можливість, використовуючи значення $f(x_i, y_i)$, що обчислені на попередніх кроках, отримати прийнятну точність. Серед k -крокових методів найчастіше використовують методи інтегрування на сітці з постійним кроком, які називаються скінченно-різницеvими схемами.

Наступним кроком було проведення мінімізації кінетичних констант за методом Левенберга-Маркварда, який є найбільш поширеним алгоритмом для мінімізації квадратичних відхилень. Алгоритм вдало поєднує в собі метод Ньютона (тобто використання квадратичної моделі для прискорення пошуку мінімуму функції) та метод найшвидшого спуску (тобто мінімізації уздовж градієнта). Від методу Ньютона алгоритм запозичив прискорену збіжність в околицях мінімуму, від методу найшвидшого спуску - стабільність роботи.

Передбачається, що в якості критерію оптимізації використовується середньоквадратична помилка моделі на навчальній вибірці. Алгоритм полягає в

послідовному наближенні заданих початкових значень параметрів до шуканого локального оптимуму.

Відрізняється від методу сполучених градієнтів тим, що використовує матрицю Якобі моделі, а не градієнт вектора параметрів. А від алгоритму Гаусса-Ньютона тим, що використовує параметр регуляризації.

Задана навчальна вибірка — це безліч пар вільної змінної $x \in X^M$ і залежною змінною $y \in Y^M$. Задана функціональна залежність, яка є регресійною моделлю $y = f(w, x_n)$, безперервно диференціюється в області $W \cdot X$. Параметр w являється вектором вагових коефіцієнтів. Потрібно знайти таке значення вектора w , яке б приносило локальний мінімум функції помилки.

$$E_D = \sum_{n=1}^N (y_n - f(w, x_n))^2 \quad (2.3)$$

Перед початком роботи алгоритму задається початковий вектор вагових коефіцієнтів w .

1. На кожному кроці ітерації цей вектор замінюється на вектор $w + \Delta w$.

$$w = w + \Delta w \quad (2.4)$$

Для оцінки приросту Δw використовується лінійне наближення функції

$$f(w + \Delta w, x) \approx f(w, x) + J \Delta w$$

де J — якобіан функції $f(w, x_n)$ в точці w . Матрицю J наочно можна представити у вигляді

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial f(w, x_1)}{\partial w_1} & \dots & \frac{\partial f(w, x_1)}{\partial w_R} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f(w, x_N)}{\partial w_1} & \dots & \frac{\partial f(w, x_N)}{\partial w_R} \end{bmatrix}. \quad (2.5)$$

Тут вектор вагових коефіцієнтів $w = [w_1, \dots, w_R]^T$.

Приріст Δw в точці w , що доставляє мінімум E_D рівне нулю. Тому для знаходження подальшого приросту Δw прирівнюємо нулю вектор частинних похідних E_D по w .

$$E_D = |y - f(w + \Delta w)|^2 \quad (2.6)$$

$$f(w + \Delta w) = [f(w + \Delta w, x_1), \dots, f(w + \Delta w, x_N)]^T \quad (2.7)$$

Перетворюючи і диференціюючи цей вираз

$$|y - f(w + \Delta w)|^2 = (y - f(w + \Delta w))^T (y - f(w + \Delta w)) = f^T(w + \Delta w)f(w) - 2y^T f(w + \Delta w) + y^T y \quad (2.8)$$

отримаємо

$$\frac{\partial E_D}{\partial w} = (J^T J)\Delta w - J^T (y - f(w)) = 0 \quad (2.9)$$

Таким чином, щоб знайти значення Δw потрібно вирішити систему лінійних рівнянь

$$\Delta w = (J^T J)^{-1} J^T (y - f(w)) \quad (2.10)$$

Так як число обумовленості матриці $J^T J$ є квадрат числа обумовленості матриці J , то матриця $J^T J$ може виявитися істотно виродженою. Тому Марквардом введений параметр регуляризації $\lambda \geq 0$.

2. $\Delta w = (J^T J + \lambda I)^{-1} J^T (y - f(w))$ одинична матриця. Цей параметр призначається на кожній ітерації алгоритму. Якщо значення помилки E_D убиває швидко, мале значення λ зводить цей алгоритм до алгоритму Гаусса-Ньютона.

Алгоритм зупиняється в тому випадку, якщо приріст Δw в подальшій ітерації менше заданого значення, або якщо вектор вагових коефіцієнтів доставляє помилку E_D , меншу заданої величини, або якщо вичерпано число циклів навчання НС. Значення вектора w на останній ітерації вважається потрібним.

Недоліком алгоритму є значне зменшення швидкості апроксимації при збільшенні параметра λ .

Константи швидкостей прямої та зворотної реакції k_1, k_2, k_3, k_4 , які являються коефіцієнтами в системі (2.2) знайдемо за допомогою обчислювального модуля розробленого в програмному середовищі MathCAD. Фрагмент лістингу приведений в Додатку А.

Розраховані значення констант швидкості для цеолітних каталізаторів наведено у таблиці 2.7.

Таблиця 2.7 – Визначені константи швидкості для різних марок целітних каталізаторів

Марка цеолітного каталізатора	Значення константи швидкості, 1/с				Параметрична оцінка якості ідентифікації за середньоквадратичним відхиленням, д. од.
	k_1	k_2	k_3	k_4	
AlZrBEA11S2	1.211	22.188	69.618	0.044	$3.82 \cdot 10^{-4}$
AlZrBEA12S3	0	4.364	0.942	10.323	2.824
AlZrBEA12S9	0.42	7.233	12.932	0.45	$1.995 \cdot 10^{-3}$
AlZrBEA16S9	0.59	16.384	73.015	0.073	$6.126 \cdot 10^{-5}$
SnAlBEA11S9	0.59	7.712	74.18	0.038	$1.58 \cdot 10^{-4}$
SnAlBEA13S9	0.02	66.858	0.125	0.863	$5.748 \cdot 10^{-5}$
SnAlBEA14S9	1.183	5.287	75.442	0.023	$6.195 \cdot 10^{-4}$

Аналізуючи дані, можна сказати, що розраховані кінетичні параметри досить точно моделюють процес. Лише константи швидкості марки каталізатора AlZrBEA12S3 дали неправильний результат, оскільки середньоквадратична похибка складає 2.82. Така велика похибка спричинена невдалим проведенням експерименту реакції.

2.5 Оцінка адекватності кінетичної моделі

Визначимо, чи суттєвою є похибка ідентифікації кінетичних параметрів. При цьому необхідно врахувати наступні припущення: нехай похибки вимірювання ε підкоряються нормальному закону з нульовим математичним очікуванням $M\varepsilon=0$ та дисперсією σ_y^2 . Потрібно перевірити гіпотезу про те, що похибка моделювання з дисперсією S та вимірювань σ_y^2 взяті із одної вибірки, тоді різниця між цими величинами несуттєва.

Для оцінки адекватності математичних моделей було використано розподіл Фішера – Снедекора (розподіл Фішера), так як він є найбільш зручним у використанні для поставленої задачі.

Припустимо, що з генеральних сукупностей X та Y , що мають нормальний розподіл, отримано незалежні вибірки, обсяг яких n_1 та n_2 . За цими вибірками знайдені виправлені дисперсії s_x^2 та s_y^2 . Потрібно за заданого рівня значущості α перевірити нульову гіпотезу, яка полягає в наступному: генеральні дисперсії розглянутих сукупностей (вбірок) рівні між собою, тобто потрібно перевірити, значно чи незначно розрізняються виправлені дисперсії [34]:

$$H_0 = D(X) = D(Y) \quad (2.11)$$

де $D(X)$, $D(Y)$ – дисперсії експериментальної вибірки та розрахункової за моделлю відповідно.

За критерієм перевірки нульової гіпотези (2.11) візьмемо випадкову величину F - відношення більшої виправленої дисперсії до меншої, що має за справедливості нульової гіпотези розподіл Фішера – Снедекора:

$$F = s_o^2 / s_m^2 \quad (2.12)$$

зі ступенями вільності $k_1 = n_1 - 1$, $k_2 = n_2 - 1$, де n_1 , n_2 - обсяги вибірок, за якими обчислені більша і менша виправлені дисперсії відповідно [34].

Знайдемо відношення більшої виправленої дисперсії до меншої та позначимо її F_p (F розрахункове). Критичні токи знайдемо за таблицею розподілу Фішера – Снедекора залежно від вигляду конкуруючої гіпотези H_1 : при $H_1: D(X) \neq D(Y)$ $F_T(\alpha/2, k_1, k_2)$ знаходимо за рівнем значущості $\alpha/2$ (удвічі менші від заданого) і числами ступенів вільності k_2 і k_1 . Потім порівнюємо F_p і $F_{кр}$: якщо $F_p < F_{кр}$, то немає підстав відкидати нульову гіпотезу; якщо $F_p > F_{кр}$, то нульову гіпотезу відкидають [34].

Перевіримо на адекватність модель із розрахованими концентраціями для цеолітного катализатора марки AlZrBEA11SD2.

Визначимо виправлені вибіркові дисперсії s_x^2 та s_y^2 :

$$S_x^2 = \frac{n_1}{n_1-1} D_B(X) = \frac{n_1}{n_1-1} \left[\frac{\sum_{i=1}^7 x_i^2}{n_1} - \frac{(\sum_{i=1}^7 x_i)^2}{n_1^2} \right] = \frac{n_1}{n_1-1} \left[\sum_{i=1}^7 x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^7 x_i)^2}{n_1} \right] \quad (2.13)$$

$$S_y^2 = \frac{n_2}{n_2-1} D_B(Y) = \frac{n_2}{n_2-1} \left[\frac{\sum_{i=1}^7 y_i^2}{n_2} - \frac{(\sum_{i=1}^7 y_i)^2}{n_2^2} \right] = \frac{n_2}{n_2-1} \left[\sum_{i=1}^7 y_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^7 y_i)^2}{n_2} \right] \quad (2.14)$$

Таблиця 2.8 – Значення концентрацій анісового альдегіду отриманих при експерименті та в процесі розрахунку прямої задачі хімічної кінетики

Час, год	Концентрація анісового альдегіду (експеримент), кмоль/м ³	Концентрація анісового альдегіду (розрахункове), кмоль/м ³
0	0,235	0,235
0,5	0,19545	0,2038
1	0,17408	0,17719
2	0,12952	0,13516
4	0,0898	0,0824
10	0,04012	0,031988
24	0,01448	0,012176
Вибіркова дисперсія, S ²	0.04684	0.051719

Знайдемо відношення більшої виправленої дисперсії S_y^2 до меншої S_x^2 :

$$F_p = \frac{S_y^2}{S_x^2} = 0.051719 / 0.04684 = 1.10415 \quad (2.15)$$

Згідно з таблицею за рівнем значущості $\alpha = 0.05$, і числами ступенів вільності $k_1 = n_2 - 1 = 6$ (число ступенів вільності більшої дисперсії) і $k_2 = n_1 - 1 = 6$ находимо табличне значення критерію $F_T(0.05, 6, 6) = 4.28$.

Оскільки $F_p < F_T$, то немає підстав відкидати нульову гіпотезу про рівність генеральних дисперсій. Інакше кажучи, виправлені дисперсії відрізняються несуттєво, отже, розрахована константа швидкості хімічної реакції вірно і дана модель є адекватною.

Таблиця 2.9 – Значення концентрацій ефіру отриманих при експерименті та в процесі розрахунку прямої задачі хімічної кінетики

Час, год	Концентрація ефіру (експеримент), кмоль/м ³	Концентрація ефіру (розрахункове), кмоль/м ³
0	0	0
0,5	0,03955	0,031202
1	0,06092	0,057805
2	0,10548	0,099826
4	0,1452	0,15258
10	0,19488	0,20299
24	0,22052	0,21162
Вибіркова дисперсія, S^2	0.04684	0.048878

Знайдемо відношення більшої виправленої дисперсії S_y^2 до меншої S_x^2 :

$$F_p = S_y^2 / S_x^2 = 0.048878 / 0.04684 = 1.04351 \quad (2.16)$$

Згідно з таблицею за рівнем значущості $\alpha = 0.05$, і числами ступенів вільності $k_1 = n_2 - 1 = 6$ (число ступенів вільності більшої дисперсії) і $k_2 = n_1 - 1 = 6$ знаходимо табличне значення критерію $F_T(0.05, 6, 6) = 4.28$.

Оскільки $F_p < F_T$, то немає підстав відкидати нульову гіпотезу про рівність генеральних дисперсій. Інакше кажучи, виправлені дисперсії відрізняються незначно, отже розрахована константа швидкості хімічної реакції вірно і дана модель є адекватною.

Проведемо аналогічні розрахунки на адекватність для інших каталізаторів та зведемо результати у таблиці 2.10 – 2.11.

Таблиця 2.10 – Результати перевірки на адекватність для всіх типів цеолітних катализаторів для анісового альдегіду за критерієм Фішера – Снедекора

Марка цеолітного катализатор	Анісовий альдегід				
	S_x^2	S_y^2	F_p	$F_T(0.05, 6, 6)$	Висновок
AIZrBEA11SD2	0,0468	0,0517	1,104	4,28	адекватна
AIZrBEA12SD3	0,0012	0,0014	1,097	6,39	адекватна
AIZrBEA12SD9	0,005	0,0052	1,051	4,28	адекватна
AIZrBEA16SD9	0,013	0,0142	1,093	6,39	адекватна
SnAIBEA11SD9	0,022	0,024	1,098	3,44	адекватна
AIZrBEA16SD9	0,0027	0,0482	17,616	3,79	не адекватна
SnAIBEA14SD9	0,0346	0,04	1,095	3,79	адекватна

Таблиця 2.11 – Результати перевірки на адекватність для всіх типів цеолітних катализаторів для ефіру за критерієм Фішера - Снедекора

Марка цеолітного катализатора	Ефір				
	S_x^2	S_y^2	F_p	$F_T(0.05, 6, 6)$	Висновок
AIZrBEA11SD2	0,0468	0,0489	1,0435	4,28	адекватна
AIZrBEA12SD3	0,00125	0,0014	1,1325	6,39	адекватна
AIZrBEA12SD9	0,005	0,0045	1,115	4,28	адекватна
AIZrBEA16SD9	0,0123	0,1215	9,375	6,39	не адекватна
SnAIBEA11SD9	0,0219	0,0236	1,0813	3,44	адекватна
SnAIBEA13SD9	0,00273	0,0018	1,4986	3,79	адекватна
SnAIBEA14SD9	0,0346	0,038	1,0843	3,79	адекватна

Провівши розрахунки на адекватність за критерієм Фішера можливо зробити висновок, що лише моделі марки катализатору SnAIBEA13SD9 та AIZrBEA16SD9 не адекватні.

Кінетична модель процесу, із врахуванням знайдених констант швидкості для цеолітного каталізатора марки AlZrBEA11SD2, буде мати наступний вигляд:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = -1.211 \cdot C_A + 0.044 \cdot C_B \\ \frac{dC_B}{dt} = 1.211 \cdot C_A - 22.188 \cdot C_B - 69.618 \cdot C_C + 0.044 \cdot C_B \\ \frac{dC_C}{dt} = 22.188 \cdot C_B - 69.618 \cdot C_C \\ \text{при п.у. } C_A(0) = C_{A0}, C_B(0) = C_C(0) = 0, T = 95^\circ\text{C} \end{array} \right. \quad (2.17)$$

де C_A – концентрація анісового альдегіду, кмоль/м³; C_B – концентрація анісового спирту, кмоль/м³; C_C – концентрація ефіру, кмоль/м³.

2.6 Висновки за розділом 2

В ході експериментальної частини даної роботи було досліджено синтез цеолітних каталізаторів структурного типу БЕА та експериментальну установку для синтезу несиметричного ефіру. Для експерименту було взято анісовий альдегід, який відновлювався до анісового спирту за механізмом МПВ з подальшою його етерифікацією у відповідний ефір. При аналізі результатів було виявлено, що найбільшу активність проявляють цеолітні каталізатори із вбудованими атомами алюмінію та цирконію, конверсія ефіру становила 93.84%.

Запропоновано кінетичний механізм для реакції утворення ефіру. Здійснено параметричну ідентифікацію кінетичних параметрів за результати проведених експериментальних досліджень. Пошук кінетичних констант здійснено у програмному середовищі MathCAD за допомогою вбудованої функції для вирішення диференціальних рівнянь та вибрано метод Адамса. Після чого була проведена мінімізація кінетичних параметрів за допомогою методу Левенберга-Маркварда. Була здійснена перевірка на адекватність отриманих констант за критерієм Фішера – Снедекора.

3 МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ ЕФІРІВ

3.1 Обґрунтування вибору типового обладнання для процесу органічного синтезу ефірів

В даній роботі досліджується процес органічного синтезу ефірів з використанням гетерогенних цеолітних каталізаторів. Отже, типовим обладнанням для проведення даного типу реакцій є реактора для гетерогенно-каталітичних процесів. Даний тип реакторів поділяється на реактора з рухомим шаром каталізатора та з не рухомим шаром.

Реактори з нерухомим шаром каталізатора широко поширені при проведенні гетерогенних каталітичних процесів в різних областях хімічної, нафтохімічної та нафтопереробної промисловості. У зв'язку з різноманітністю процесів, що реалізуються в реакторах з нерухомим зернистим шаром, різноманітні і конструкції таких апаратів. Однією з основних проблем, з якою стикаються фахівці при розробці каталітичних реакторів, є формування оптимального діапазону температур в шарі каталізатора. Для цього в реакційному вузлі передбачається відведення або підведення тепла (для екзо і ендотермічних процесів відповідно). За способом теплообміну можна виділити три основні типи реакторів з нерухомим шаром, схеми яких представлені на рисунку 3.1:

- адіабатичні реактори (немає теплообміну);
- реактори з проміжним відведенням (підведенням) тепла - багат шарові (поличні) апарати;
- реактори з безперервним відведенням (підведенням) тепла - трубчасті апарати.

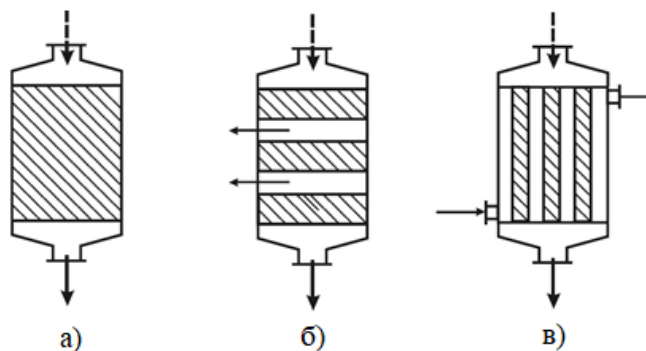


Рисунок 3.1 – Основні типи каталітичних реакторів з нерухомим шаром каталізатора: а) – адіабатичний; б) – полицьковий; в) – трубчатий

Адіабатичний реактор являє собою металевий циліндр, в нижній частині якого знаходиться решітка, на яку насипається каталізатор у вигляді різного типу гранул: таблеток, кульок, зерен неправильної форми. Газову реакційну суміш можна направляти в апарат як зверху вниз, так і знизу вгору. Стінки циліндра теплоізовані.

У зв'язку з відсутністю пристроїв для знімання тепла в адіабатичних реакторах здійснюються процеси з невеликими тепловиділеннями і низькою чутливістю до зміни температури, а також процеси з невеликими ступенями перетворення. При невисоких лінійних швидкостях газового потоку і, відповідно, невисокої потужності такої реактор має невелику висоту, що забезпечує малі завантаження каталізатора, низький гідравлічний опір шару каталізатора і зменшує енергетичні витрати по подачі газу в систему.

Ця конструкція використовується в даний час, в основному, при створенні екологічно чистих технологій для каталітичного очищення вихідних газів від оксидів азоту і сірки, сірководню, органічних речовин, а також при розробці малотоннажних процесів. Дешевизна виготовлення таких апаратів обумовлена простотою конструкції.

Багат шаровий реактор являє собою реактор з декількома адіабатичними шарами каталізатора і проміжним відведенням тепла між ними. Відведення тепла здійснюється або за допомогою вбудованих або виносних теплообмінників, або додаванням холодної вихідної газової суміші між шарами.

Адіабатичні апарати з горизонтально розташованими шарами каталізатора забезпечують його завантаження до 100 м^3 і використовуються при створенні контактних апаратів великої продуктивності для низькоекзотермічних оборотних процесів, наприклад, для виробництва сірчаної кислоти і синтезу аміаку. Багатошарова конструкція дозволяє формувати оптимальний робочий профіль температур.

У **трубчастих реакторі** відведення тепла здійснюється шляхом теплообміну реагує суміші з теплоносієм через стінку реактора. Каталізатор завантажується в трубки невеликого діаметру (2-8 см), в міжтрубному просторі циркулює теплоносій - водяна пара під тиском або розплав солей. Складність конструкції підвищує вартість таких апаратів. Однак великою перевагою трубчастих реакторів є хороші умови відводу тепла від каталізатора, так як відношення поверхні тепловіддачі до обсягу каталізатора значно вище в порівнянні з багатошаровими апаратами.

В якості реакторів з рухомим шаром каталізатора у промисловості в основному використовують механічні мішалки з обертотним рухом. Зазвичай апарат для перемішування являє собою вертикальну ємність з мішалкою, вісь обертання якої збігається з віссю апарату (рисунк 3.2). Залежно від умов проведення того чи іншого процесу обсяг апарату з мішалкою може становити від декількох часток до декількох тисяч кубічних метрів. Основними вузлами таких апаратів є корпус, привід і вал з мішалкою [31].

За швидкістю обертання мішалки умовно поділяють на дві групи: тихохідні (якірні, рамні та інші, у яких кругова швидкість кінців лопастей приблизно 1 м/с) і швидкохідні (пропелерні, турбінні та інші, у яких кругова швидкість близько 10 м / с).

Іноді мішалки класифікують у напрямку основного потоку рідини (тангенціальне, радіальне, аксіальне), але цей вид класифікації не отримав широкого поширення через складність визначення швидкостей руху рідини в апараті.

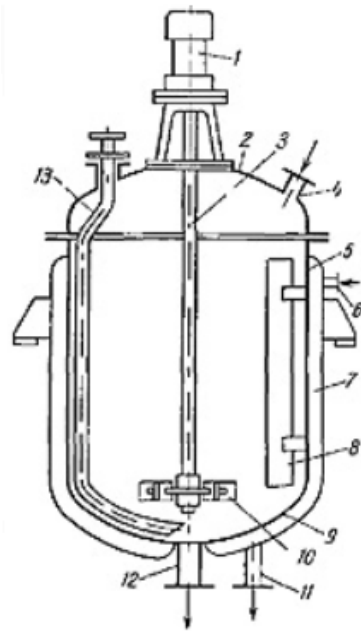


Рисунок 3.2 – Апарат зі змішуванням:

1– двигун з приводом; 2 – кришка; 3 – вал мішалки; 4 – штуцер для подачі стисненого газу; 5 – корпус; 6 і 11 – штуцери входу і виходу теплоносія; 7 – сорочка; 8 – відбивна перегородка; 9 – днище; 10 – мішалка; 12 – штуцер зливу продукту; 13 – труба передавлювання

Конструктивним елементом, безпосередньо призначеним для приведення рідини в рух, є мішалка. Як показує практика, більшість завдань перемішування може бути успішно вирішено шляхом використання обмеженого числа конструкцій мішалок. При цьому існують найбільш характерні області застосування і діапазони геометричних співвідношень окремих типів мішалок. Наприклад, для перемішування високов'язких середовищ при ламінарному режимі використовують стрічкові, скребкові і шнекові мішалки. Для перемішування рідин порівняно невисокою в'язкості застосовують тихохідні мішалки - якірні і рамні (рисунок 3.3).

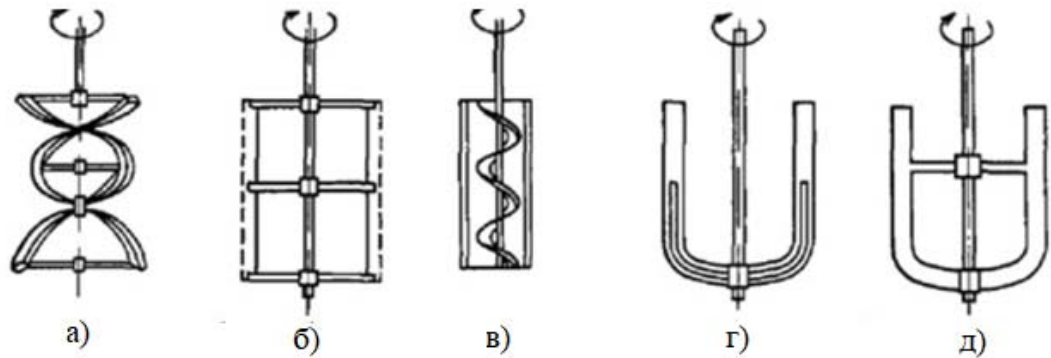


Рисунок 3.3 – Мішалки для перемішування високов'язких середовищ: а) – стрічкова; б) – скребкова; в) – шнекова; г) – якорна; д) – рамна;

Швидкохідні лопатеві, турбінні, пропелерні мішалки (рисунок 3.4) розрізняються здатністю створювати осьовий циркуляційний рух.

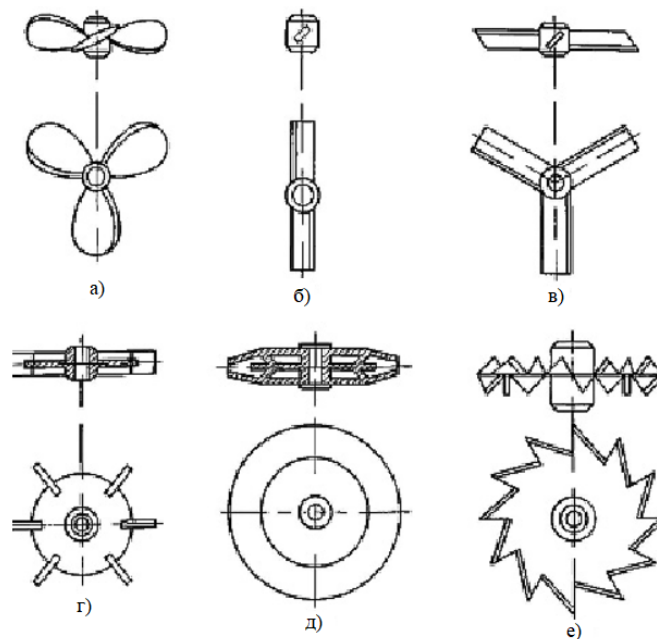


Рисунок 3.4 – Швидкохідні мішалки:

а) – пропелерна; б) – двухлопасна; в) – 3-лопасна; г) – турбінна відкрита; д) – турбінна закрыта; е) – фрізерна;

Інтенсивність перемішування значною мірою залежить від наявності тих чи інших внутрішніх нерухомих пристроїв. За функціональним призначенням ці

пристрої можна поділити на три групи: 1) для організації потоку, 2) теплообмінні, 3) технологічні трубопроводи (для подачі рідких і газоподібних компонентів) і трубопроводи для розміщення КВП.

Для організації потоку найбільш часто використовують відбивні перегородки, основне призначення яких - зменшення окружний складової швидкості при відповідному збільшенні осьової і радіальної складових. Для збільшення в апараті насосного ефекту служать напрямні труби (дифузори). Їх застосовують як при ламінарному, так і при турбулентному режимі перемішування, причому в першому випадку в поєднанні зі шнековими, а в другому - з пропелерними (гвинтовими) мішалками.

Серед внутрішніх теплообмінних пристроїв в апаратах об'ємом менше 5 м³ зміювик зазвичай встановлюють на валу, а в апаратах великого обсягу може бути використано кілька зміювиків, розташованих по периферії.

Зважаючи на все вище сказане та приймаючи до уваги умови проведення процесу синтезу несиметричних ефірів можна зробити висновок, що оптимальними реакторами для проведення процесу органічного синтезу несиметричних ефірів є швидкохідний реактор перемішування або трубний реактор витіснення. Тож математичне моделювання реакції відновлення анісового альдегіду буде проведено з урахуванням обраних типів реакторів.

На даний час спроектовано та введено в експлуатацію великий вибір реакторів зі змішуючим пристроєм. Як правило, вони мають стандартні конструктивні параметри, які залежать від потужності виробництва, яку необхідно забезпечувати та від основних характеристик процесу. Серед цих реакторів були обрані ті типи реакторів, які використовуються для гетерогенного каталізу, де каталізатор є порошкоподібним та подається в реактор разом з реагуючою речовиною у вигляді суспензії. Основні розміри таких реакторів, їх марка, технічні характеристики, тип двигуна та змішуючого пристрою приведені в таблицях 3.1 – 3.3.

Таблиця 3.1 – Технічні характеристики існуючих промислових реакторів зі змішуючим пристроєм

Показник	Умовне позначення апарату					
	СЄрн0,4-4-12-01	СЄрн0,63-4-12-01	СЄрн1,6-2-12-01 СЄрн1,6-2-12-03	СЄрн2,5-2-12-01 СЄрн2,5-2-12-03	СЄрн4,0-2-12-01 СЄрн4,0-2-12-03	СЄрн6,3-2-12-01 СЄрн6,3-2-12-03
Об'єм, м ³	0,4	0,63	1,6	2,5	4	6,3
Залишковий тиск в корпусі мПа (мм рт. ст);	40 (300)	40 (300)	40(300)	40(300)	40(300)	40(300)
Площа поверхні теплообміну, м ²	1,63	2,5	4,33	5,9	8,67	12,59
Діаметр валу змішувача в зоні ущільнювача, мм	57	57	76(80)	76(80)	90	110
Основні розміри, мм (див. рисунок 4.3):						
D	800	900	1200	1400	1600	1800
D1	900	1000	1300	1550	1750	1950
D2	560	640	850	950	1000	1100
D3	1010	1108	1440	1700	1960	2235
D4	580	650	900	1050	1200	1400
H	2490	2730	3310	3560	4520	5060
H1	810	1010	1240	1430	1780	2250
H2	265	355	410	480	430	430
Основні розміри, мм (див. рисунок 4.3):						
H3	190	210	450	500	525	575
H4	-	-	390	440	490	530

H5	-	-	1340	1530	1880	2350
H6	400	460	710	625	800	905
H7	800	930	1160	1560	1700	2200
H8	115	115	113	148	148	148
L	1070	1168	1510	1770	2050	2345
L1	570	620	770	930	1030	130
L2	200	200	350	350	350	350
L3	280	300	350	370	430	530
S	9	9	14	14	16	16
S1	6	6	6	6	8	8
S2	6	6	8	8	10	10
d	24	24	24	24	24	35
Маса, кг	700	870	1675	2120	3515	4495

Позначення основних розмірів, що приведені в таблиці 3.1 відповідає
 рисунку 3.5.

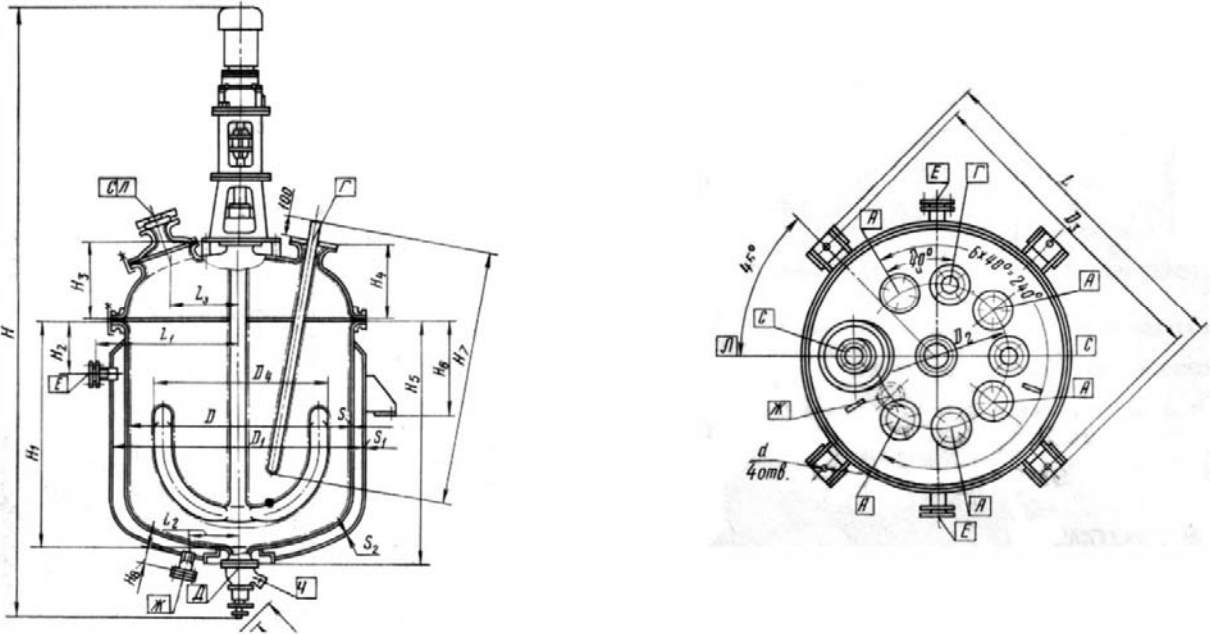


Рисунок 3.5 – Позначення основних розмірів апарату

Таблиця 3.2 – Характеристики приводу змішувача, що занесені до бази даних

Умовне позначення апарату	Тип редуктора	Електродвигун			Частота обертів валу змішувача, с ⁻¹ (об/хв)
		Тип	Потужність, кВт	Частота обертів валу, с ⁻¹ (об/хв)	
СЄрн0,4-4 СЄрнв0,4-4 СЄрн0,63-4 СЄрнв0,63-4	МПО2М- 10ВК-28,2- 0,75/50	АИМ71В4-У2 (В71В4У2)	0,75	25(1500)	0,83(50)
СЄрн1,6-2 СЄрн2,5-2	МДО2М-10ВК- 28,2-3/50	АИР10054-У3 (4АМХ100S4)	3		
СЄрнв1,6-2 СЄрнв2,5-2		АИМ10054-У2 (2В100S4)			
СЄрн4,0-2 СЄрнв4,0-2	МПО2М- 15ВК-32,1- 5,5/45	4АМ112МА4 (2В112М4)	5,5		0,75(45)
СЄрн6,3-2 СЄрн6,3-2	МПО2М- 15ВК-32,1- 7,5/45	4АМ132S4	7,5		

Таблиця 3.3 – Параметри змішуючих пристроїв існуючих реакторів змішування для гетерогенних каталітичних процесів

Тип мішалки	Об'єм рідини, що перемішується, м ³	Концентрація твердої фази в суспензії, %	Динамічна в'язкість рідини, що перемішується, Па*с	Кругова швидкість мішалки, м/с	Частота обертів мішалки, об/с
Лопасні	до 1,5	до 5	до 0,5	1,7 – 5,0	0,3–1,35
Пропелерні	від 4,0 до 10	до 10	0,5 - 3	1,5 - 3,2	8,5 - 20
Турбінні (відкриті)	до 20	від 60 та більше	до 10	4,5 -17,0	1,7 – 6,0
Турбінні (закриті)	до 20	до 75	10 - 40	2,6 - 7	1,7 - 25

Таблиці з конструктивними параметрами реакторів, які були приведені вище, взяті з сайту виробника цих реакторів. Інформація, яка подається в таблицях 3.1 – 3.3 складає наповнення бази даних по реакторах зі змішуючим пристроєм.

Аналогічно, як і для реактора з мішалкою, кожухотрубний реактор витиснення має ряд стандартних конструктивних моделей, які використовуються у промисловості та продаються у вільному доступі для споживачів (таблиця 3.4).

Таблиця 3.4 – Технічні характеристики існуючих промислових трубних реакторів витіснення

Марка	Матеріал	Довжина, мм	d труб, мм	Кількість труб
12X18P10T	сталь	2000	25	196
12X18P10E	сталь	2575	40	50

Всі розрахунки в даній роботі проведені спираючись на типові обладнання, що застосовується для гетерогенних каталітичних процесів синтезу з використанням порошкоподібного каталізатора.

3.2 Застосування типових математичних моделей реакторів для процесу органічного синтезу ефірів

При моделюванні реактора використовуються типові математичні моделі: математична моделі ідеального змішування та модель ідеального витіснення.

У випадку математичної моделі ідеального змішування потік представляється у вигляді безперервної середи, яка надходить в апарат і миттєво розподіляється по всьому об'єму апарату внаслідок повного (ідеального) перемішування потоку, при цьому концентрація і температура залишаються постійними у всіх точках об'єму даного апарату і на виході з нього (рисунок 3.6).

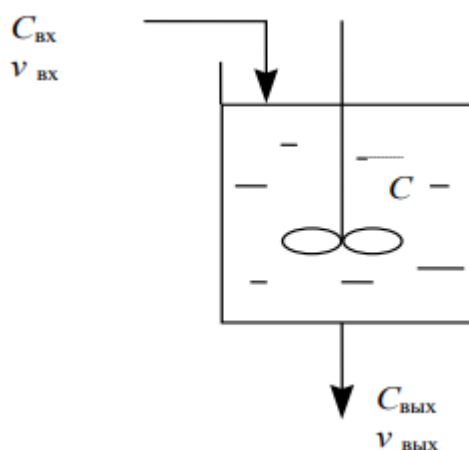


Рисунок 3.6 – Схема розподілення потоку всередині апарату

де, $C_{\text{вх}} = C_0$, $v_{\text{вх}} = v_0$ при постійному об'ємі ($V = \text{const}$).

Рівняння матеріального балансу потоків на вході в апарат:

$$I_{\text{вх}} = vC_{\text{вх}}, \quad I_{\text{вих}} = vC_{\text{вих}}$$

де, I – потік речовини, моль/с; v – об'ємна витрата потоку, $\text{м}^3/\text{с}$, $C_{\text{вх}}$, $C_{\text{вих}}$, C – концентрація речовини в потоці на вході в апарат, виході та в будь-якій точці об'єму апарату відповідно, моль/ м^3 ; V – об'єм, м^3 .

У сталому режимі $I_{\text{вх}} = I_{\text{вих}}$. Якщо на вході в апарат сталася зміна концентрації (збурення), то $I_{\text{вх}} \neq I_{\text{вих}}$ та в апараті відбудеться накопичення речовини. Припустимо, що зміни в апараті відбулося за маленький період часу $\Delta t \rightarrow dt$, за який в апараті відбудеться накопичення маси $\Delta M \rightarrow dM$.

Розділивши обидві частини рівняння на об'єм апарата (V), отримаємо:

$$\frac{d\left(\frac{M}{V}\right)}{dt} = \frac{v}{V}(C_0 - C), \quad \frac{M}{V} = C \quad (3.1)$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{v}{V}(C_0 - C) \quad (3.2)$$

Рівняння (3.2) описує зміни концентрації в апараті ідеального змішування.

Враховуючи, що час контакту дорівнює:

$$\tau = \frac{V}{v} \quad (3.3)$$

Отримаємо модель ідеального змішування в наступному вигляді:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{\tau}(C_0 - C). \quad (3.4)$$

Початкові умови: при $t = 0$, $C(0) = C_0$ [32].

У динамічному ізотермічному режимі процес в РІЗ можна описати рівнянням матеріального балансу:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{\tau}(C_{\text{вх}i} - C_i) + Wr_i \quad (3.5)$$

Модель ідеального витіснення це теоретична модель з ідеалізованою структурою потоку, в якому приймається поршневий рух потоку без перемішування вздовж потоку при рівномірному розподілі концентрації речовини в напрямку, перпендикулярному до руху потоку (рисунк 3.7).

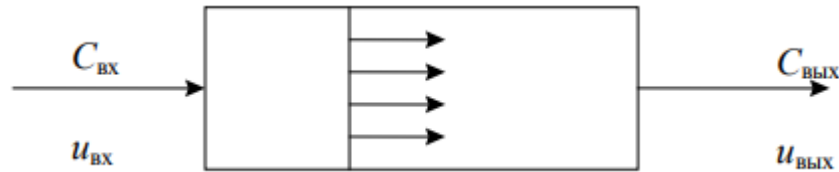


Рисунок 3.7 – Модель ідеального витіснення

В загальному такий математичний опис побудований на основі типової моделі ідеального витіснення за рахунок впливу швидкості хімічної реакції, представимо алгебраїчною сумою [32]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial z} + \omega_r \quad (3.6)$$

Рівняння (3.6) є математичним описом хімічного реактора ідеального витіснення в загальному виді.

Для стаціонарного режиму роботи реактора, коли $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, рівняння (3.6) описує статику процесу хімічного перетворення і після заміни $\omega_r = -\omega_{rA}$ (вихідна речовина зменшується) приймає такий вигляд [32]:

$$u \frac{dC_A}{dz} = -w_{rA} \quad (3.7)$$

Рівняння матеріального балансу для реактора ідеального витіснення в загальному випадку має вигляд [32]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \frac{\partial C_i}{\partial l} + W r_i \quad (3.8)$$

В статичному ізотермічному режимі процес РІВ достатньо описати лише рівнянням покомпонентного матеріального балансу:

$$-u \frac{\partial c_i}{\partial l} + W r_i = 0, \quad (3.9)$$

$$C_i(0) = C_{\text{вх}i} \quad (3.10)$$

де u — середня лінійна швидкість потоку в РІВ; l — координата довжини реактора.

Враховуючи, що $dl/U = dt$, запишемо:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = W r_i, \quad (3.12)$$

де τ — час перебування, що у даному випадку є аналогом довжини апарату.

Проведемо математичне моделювання процесі відновлення анісового альдегіду з використанням типових математичних моделей.

3.2.1 Модель РІЗ для процесу відновлення анісового альдегіду

Для проведення реакції відновлення анісового альдегіду в анісовий спирт з подальшою естерифікацією у відповідний ефір було обрано реактор перемішування.

При моделюванні даного реактора для реакції відновлення анісового альдегіду було використано ряд допущень [33]:

- Шар каталізатора – квазігомогенне ізотермічне середовище, тому в математичній моделі площу поверхні каталізатору можна не враховувати.
- Оскільки 2 – бутанол надходить у реактор у надлишку, то зміну його концентрації можна вважати незначною і нею можна знехтувати.

Дана реакція відбувається на цеолітних пористих каталізатора типу ВЕА при сталому температурному режимі в стаціонарних умовах. Каталітична реакція на твердому пористому каталізаторі є багатостадійним процесом. Кожна стадія процесу здійснюється з певною швидкістю та характеризується певним опором. Кінетика лімітуючої стадії визначає кінетику всього багатостадійного

процесу [29]. Оскільки енергія активації досліджуваної реакції складає 43 ккал/моль, то за [29], якщо енергія активації складає більше 20 – 30 ккал/моль, то реакція проходить в кінетичній області, а реакціям в дифузійній області – нище 7 ккал/моль. Тому лімітуючою стадією даного процесу буде власне хімічна реакція.

Так як реакція відбувається при постійній температурі (95°C, яка підтримувалась при дослідженні і визначені констант швидкостей), то приймаємо, що реактор працює в ізотермічному режимі. Беручи до уваги всі відомості про процес та прийнятті допущення була складена математична модель ізотермічного реактора ідеального змішування (РІЗ) (3.15).

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{\tau}(C_{A_{\text{ВХ}}} - C_A) - k_1 C_A + k_2 C_B \\ \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\tau}(C_{B_{\text{ВХ}}} - C_B) + k_1 C_A - k_2 C_B + k_4 C_C - k_3 C_B \\ \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{\tau}(C_{C_{\text{ВХ}}} - C_C) + k_3 C_B - k_4 C_C \end{cases} \quad (3.15)$$

де при початкових умовах $t = 0$, $C_A(0) = C_{A0}$, $C_B(0) = C_{B0}$, $C_C(0) = C_{C0}$ (відповідно C_A – концентрація компонента А, кмоль/м³; C_B – концентрація компонента В, кмоль/м³; C_C – концентрація компонента С, кмоль/м³; τ — час перебування в реакторі, год; k_i — константа швидкості елементарної хімічної реакції (i від 1 до 4), 1/с).

Для розв’язання отриманої математичної моделі використаємо програмне середовище MathCAD14 оскільки даний пакет надає користувачу зручне обчислювальне середовище, що поєднує в одній оболонці математичне ядро, текстовий процесор, могутню графічну систему обробки результатів і засоби комунікації. Вхідні дані для розрахунку приведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Вихідні параметри для розв’язання математичної моделі РІЗ

Назва	Розмірність	Значення
Константа швидкості реакції k_1	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	1,211
Константа швидкості реакції k_2	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	22,188
Константа швидкості реакції k_3	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	12,618
Константа швидкості реакції k_4	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	0,044
Вхідна концентрація C_{A0}	кмоль/м ³	0,265
Вихідна концентрація компонента C_{B0}	кмоль/м ³	0
Вихідна концентрація компонента C_{C0}	кмоль/м ³	0

Обчислення проводимо за методом Рунге-Кутта, так як він забезпечує більш високу точність, яка виправдовує додаткове збільшення обсягу обчислень. Провівши розрахунки за допомогою середовища MathCAD14 отримуємо графік (рисунок 3.8), який відображає зміну концентрації реагентів та продуктів реакції за часом проведення реакції.

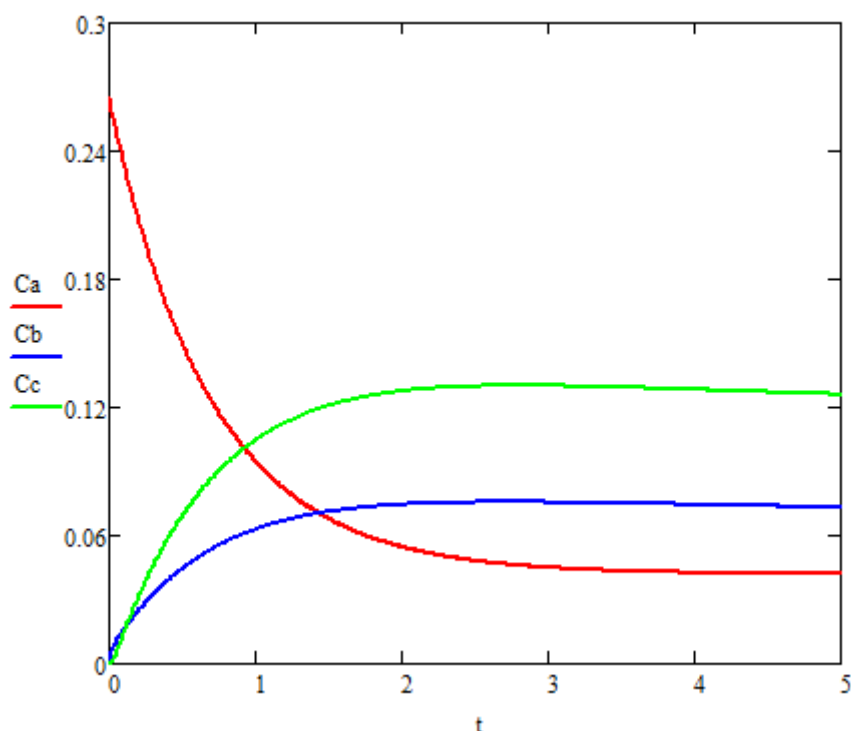


Рисунок 3.8 - Зміна концентрації компонентів реакції (C_A, C_B, C_C) за часом проведення реакції (t)

З графіку видно, що при даних умовах протікання реакція припиняється через 4 години так як перестає змінюватись концентрація речовин.

За результатами розрахунку ступінь перетворення складає $x = 0,82$.

В таблиці 3.6 приведені показники концентрації речовин на вході та виході із апарату (після 4 годин протікання реакції).

Таблиці 3.6 – Показники концентрації речовин на вході та виході із апарату

Речовина	На вході в апарат, кмоль/м ³	На виході із апарату, кмоль/м ³
Анісовий альдегід	0,265	0,004
Анісовий спирт	0	0,073
Ефір	0	0,126

Для порівняння проведемо математичне моделювання реакції відновлення анісового альдегіду з використання математично моделі РІВ.

3.2.2 Модель РІВ для процесу відновлення анісового альдегіду

За основу для складання математичної моделі РІВ було обрано кожухотрубчастий реактор з нерухомими трубними решітками та зроблені наступні припущення:

- Приймається поршневий рух без перемішування поперек потоку;
- Рівномірний розподіл концентрації речовини направлений перпендикулярно руху;
- Час перебування всіх частинок в зоні ідеального витіснення однаковий і рівний відношенню об'єму зони витіснення до об'єму витрати рідини:

$$\tau = \frac{V}{\vartheta}, \quad (3.8)$$

де V — об'єму зони витіснення;

ϑ — об'єм витрати рідини.

Дана реакція відбувається на цеолітних пористих каталізатора типу ВЕА при сталому температурному режимі в стаціонарних умовах. Каталітична реакція на твердому пористому каталізаторі є багатостадійним процесом. Кожна стадія процесу здійснюється з певною швидкістю та характеризується певним опором. Кінетика лімітуючої стадії визначає кінетику всього багатостадійного процесу [29]. Оскільки енергія активації досліджуваної реакції складає 43 ккал/моль, то за [29], якщо енергія активації складає більше 20 – 30 ккал/моль, то реакція проходить в кінетичній області, а реакціям в дифузійній області – нище 7 ккал/моль. Тому лімітуючою стадією даного процесу буде власне хімічна реакція.

Так як реакція відбувається при постійній температурі (95°C, яка підтримувалась при дослідженні і визначені констант швидкостей), то приймаємо, що реактор працює в ізотермічному режимі. Враховуючи до уваги всі відомості про процес та прийняті допущення була складена математична модель ізотермічного реактора ідеального витіснення (PIB) безперервної роботи у динаміці (3.15).

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dl} = \frac{1}{u} (-k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_B) \\ \frac{dC_B}{dl} = \frac{1}{u} (k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B + k_4 \cdot C_C - k_3 \cdot C_B) \\ \frac{dC_C}{dl} = \frac{1}{u} (k_3 \cdot C_B - k_4 \cdot C_C) \end{cases} \quad (3.15)$$

де при початкових умовах $C_A(0) = C_{A0}$, $C_B(0) = C_{B0}$, $C_C(0) = C_{C0}$ (відповідно C_A – концентрація компонента А, кмоль/м³; C_B – концентрація компонента В, кмоль/м³; C_C – концентрація компонента С, кмоль/м³) та граничних умовах $l = 0$; l — координата довжини реактора, м; u — лінійна швидкість реакційної суміші, м/с; k_i — константа швидкості елементарної хімічної реакції (i від 1 до 4), 1/с.

Для розв’язання отриманої математичної моделі використаємо програмне середовище MathCAD14 оскільки даний пакет надає користувачу зручне обчислювальне середовище, що поєднує в одній оболонці математичне ядро, текстовий процесор, могутню графічну систему обробки результатів і засоби комунікації. Вхідні дані для розрахунку приведені в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – Вихідні параметри для розв’язання математичної моделі РІВ

Назва	Розмірність	Значення
Константа швидкості реакції k_1	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	1,211
Константа швидкості реакції k_2	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	22,188
Константа швидкості реакції k_3	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	12,618
Константа швидкості реакції k_4	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	0,044
Вхідна концентрація C_{A0}	$\text{кмоль}/\text{м}^3$	0,265
Вихідна концентрація компонента C_{B0}	$\text{кмоль}/\text{м}^3$	0
Вихідна концентрація компонента C_{C0}	$\text{кмоль}/\text{м}^3$	0

Обчислення проводимо за методом Рунге-Кутта, так як він забезпечує більш високу точність, яка виправдовує додаткове збільшення обсягу обчислень. Провівши розрахунки за допомогою середовища MathCAD14 отримуємо графік (рисунок 3.10), який відображає зміну концентрації реагентів та продуктів реакції по довжині реактора.

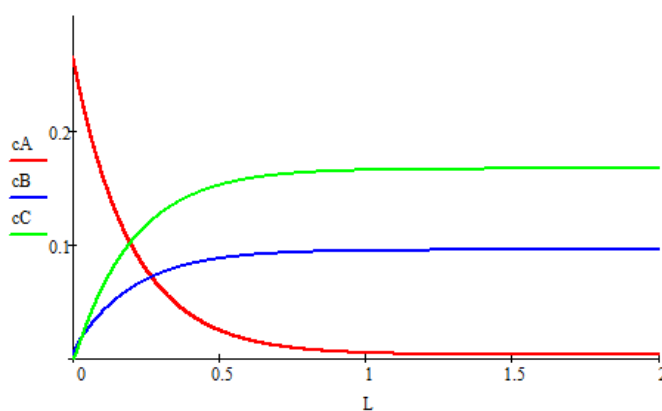


Рисунок 3.9 - Зміна концентрації компонентів реакції (C_A, C_B, C_C) за довжиною реактора (L)

З графіку видно, що при даних умовах протікання реакції достатньо довжини реактора 1,5 м.

За результатами розрахунку ступінь перетворення складає $x = 0,98$. Отриманий графік зміни ступеня перетворення за довжиною реактора приведений на рисунку 3.10.

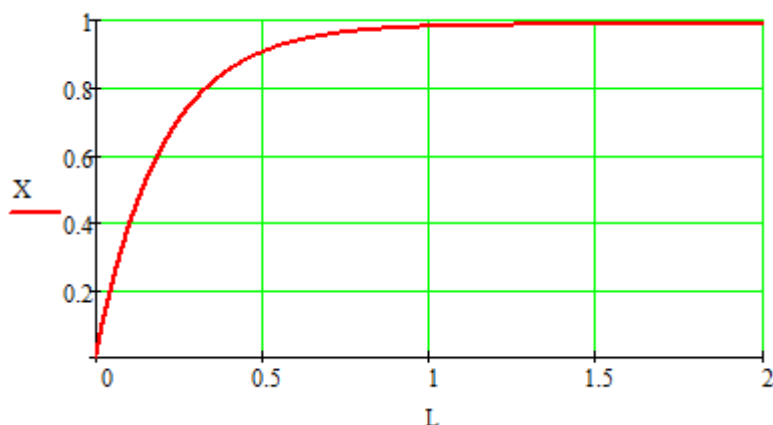


Рисунок 3.10 - Зміна ступеня перетворення за довжиною реактора (L)

В таблиці 3.8 приведені показники концентрації речовин на вході та виході із апарату (при довжині апарату 1,5 м).

Таблиці 3.8 – Показники концентрації речовин на вході та виході із апарату

Речовина	На вході в апарат, кмоль/м ³	На виході із апарату, кмоль/м ³
Анісовий альдегід	0,265	0,003
Анісовий спирт	0	0,09
Ефір	0	0,166

Провівши порівняльний аналіз отриманих результатів розрахунку математичних моделей РІЗ та РІВ можна зробити висновок, що реактор ідеального витіснення є більш ефективнішим для проведення реакції відновлення анісового альдегіду ніж реактор ідеального змішування.

3.2.3 Застосування комбінованої моделі (РІЗ з застійними зонами) для процесу відновлення анісового альдегіду

Оскільки в реакції відновлення анісового альдегіду використовується порошкоподібний каталізатор, то при проведенні реакції є можливість утворення застійних зон тому при моделюванні процесу є можливим застосувати комбіновану модель: реактор ідеального змішування із застійною зоною.

Схема об'єкту, в якому потік включає ділянку ідеального змішування із застійною зоною може бути описаний відповідно комбінованою моделлю, яка приведена на рисунку 3.11 [32].

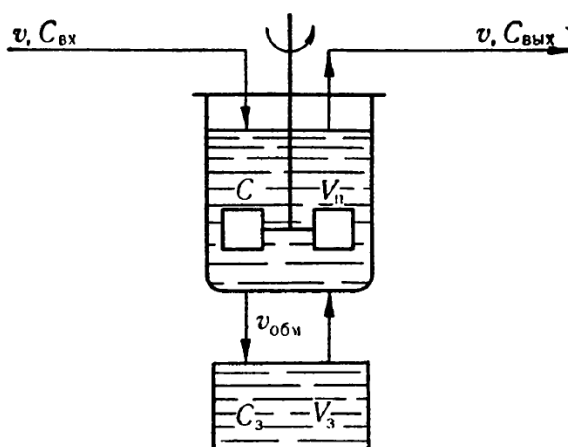


Рисунок 3.11 – Схема об'єкту ідеального змішування із застійною зоною

При цьому прийняті наступні позначення: V – об'єм всього апарату; $V_{\text{п}}$ – об'єм ділянки змішування; $V_{\text{з}}$ – об'єм застійної зони; v – об'ємна швидкість (витрата) потоку на вході та виході із апарату; $v_{\text{обм}} = \beta v$ – об'ємна швидкість частини потоку, направленою в застійну зону або із неї, де β – доля одиниці; $C_{\text{з}}$ – концентрація речовини в застійній зоні.

Так як реакція відбувається при постійній температурі (95°C , яка підтримувалась при дослідженні і визначені констант швидкостей), то приймаємо, що реактор працює в ізотермічному режимі. Враховуючи до уваги всі відомості про процес була складена математична модель ізотермічного

реактора ідеального змішування (РІЗ) безперервної роботи із застійною зоною [32] у динаміці (3.7).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{\tau_n} (C_{A_{\text{ВХ}}} - (1 + \beta)C_A + \beta C_{A_3}) - k_1 C_A + k_2 C_B \\ \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\tau_n} (C_{B_{\text{ВХ}}} - (1 + \beta)C_B + \beta C_{B_3}) + k_1 C_A - k_2 C_B + k_4 C_C - k_3 C_B \\ \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{\tau_n} (C_{C_{\text{ВХ}}} - (1 + \beta)C_C + \beta C_{C_3}) + k_3 C_B - k_4 C_C \\ \frac{dC_{A_3}}{dt} = \frac{1}{\tau_3} (C_A - C_{A_3}) \\ \frac{dC_{B_3}}{dt} = \frac{1}{\tau_3} (C_B - C_{B_3}) \\ \frac{dC_{C_3}}{dt} = \frac{1}{\tau_3} (C_C - C_{C_3}) \end{array} \right. \quad (3.7)$$

де при початкових умовах ($t = 0$): $C_i(0) = C_{i_{\text{ВХ}}}$ (відповідно C_A – концентрація компонента А, кмоль/м³; C_B – концентрація компонента В, кмоль/м³; C_C – концентрація компонента С, кмоль/м³); τ_n — час перебування речовини на ділянці ідеального змішування, год; τ_3 — час перебування речовини на ділянці з застійною зоною, год; k_i — константа швидкості елементарної хімічної реакції (i від 1 до 4), 1/с; β - доля застійної зони в апараті.

Вхідні дані для розрахунку приведені в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9 – Вихідні параметри для розв’язання математичної моделі РІЗ із застійними зонами

Назва	Розмірність	Значення
Константа швидкості реакції k_1	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	1,211
Константа швидкості реакції k_2	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	22,188
Константа швидкості реакції k_3	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	12,618

Константа швидкості реакції k_4	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	0,044
Вхідна концентрація C_{A0}	кмоль/м ³	0,265
Назва	Розмірність	Значення
Вихідна концентрація компонента C_{B0}	кмоль/м ³	0
Вихідна концентрація компонента C_{C0}	кмоль/м ³	0

Обчислення проводимо за методом Рунге-Кутта, так як він забезпечує більш високу точність, яка виправдовує додаткове збільшення обсягу обчислень. Провівши розрахунки за допомогою середовища MathCAD14 отримуємо графік (рисунок 3.12), який відображає зміну концентрації реагентів та продуктів реакції за часом передування в реакторі.

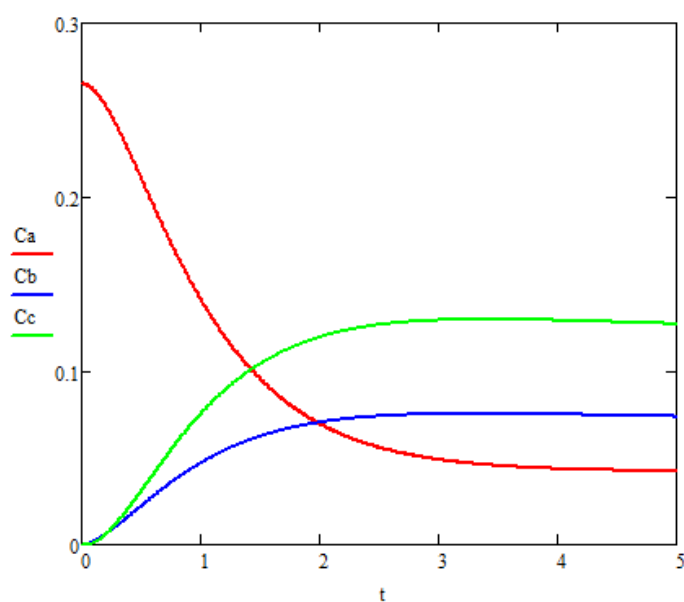


Рисунок 3.12 - Залежність зміни концентрацій речовин в РІЗ із застійною зоною від часу протікання реакції (об'єм 1 м³ при $\beta = 0,1$)

З графіку видно, що через 4,5 години протікання реакції, концентрація речовин перестає змінюватись, отже, при даних умовах протікання процесу відновлення реакція припиниться через 4,5 години.

При збільшенні долі застійної зони в апараті, зменшується ефективність протікання реакції, що спричинює зменшення ступеня перетворення та зменшення концентрації продукту реакції на виході із апарату. За результатами моделювання процесу відновлення анісового альдегіду на рисунку 3.13 приведений графік залежності зміни концентрації речовини В від долі застійної зони в апараті.

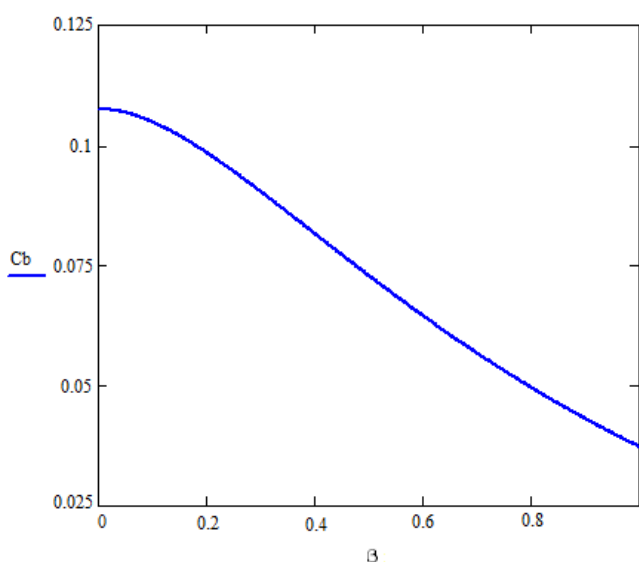


Рисунок 3.13 – Залежність зміни концентрації продукту реакції від долі застійної зони

Таким чином, для отримання максимального виходу продукту реакції необхідно ретельно аналізувати співвідношення між об'ємом реактора і об'ємною витратою потоку щодо зменшення долі застійної зони.

За результатами розрахунку ступінь перетворення складає $x = 0,75$. В таблиці 3.10 приведені показники концентрації речовин на вході в апарат та через 4,5 години протікання реакції.

Таблиці 3.10 – Показники концентрації речовин на вході та виході із апарату

Речовина	На вході в апарат, кмоль/м ³	На виході із апарату, кмоль/м ³
Анісовий альдегід	0,265	0,054
Анісовий спирт	0	0,083
Ефір	0	0,137

З отриманих результатів видно, що модель реактора змішування із застійною зоною є менш ефективною. Це впливає на час проведення реакції (збільшується на 0,5 годин порівняно із реактором ідеального змішування) та на степінь перетворення реагентів.

3.4 Обґрунтування температурного режиму роботи реактора

Реакція відновлення анісового альдегіду до анісового спирту з подальшою естерифікацією у відповідний ефір є ендотермічною але умовою протікання реакції є підтримання оптимальної температури процесу (95°C).

Перевіримо, як зміна температури впливає на протікання процесу. Для цього складемо математичну модель реактора ідеального витіснення, що працює при політропічному режимі. Дана модель матиме наступний вигляд (3.16):

$$\left\{ \begin{array}{l} k_1(T) = k_1 \cdot \exp\left(\frac{E_1}{R} \cdot T\right) \\ k_2(T) = k_2 \cdot \exp\left(\frac{E_2}{R} \cdot T\right) \\ k_3(T) = k_3 \cdot \exp\left(\frac{E_3}{R} \cdot T\right) \\ k_4(T) = k_4 \cdot \exp\left(\frac{E_4}{R} \cdot T\right) \\ \frac{dC_A}{dl} = \frac{1}{u} (-k_1(T) \cdot C_A + k_2(T) \cdot C_B) \\ \frac{dC_B}{dl} = \frac{1}{u} (k_1(T) \cdot C_A - k_2(T) \cdot C_B + k_4(T) \cdot C_C - k_3(T) \cdot C_B) \\ \frac{dC_C}{dl} = \frac{1}{u} (k_3(T) \cdot C_B - k_4(T) \cdot C_C) \\ \frac{dT}{dl} = \frac{K_T \cdot F_T (T - t_0)}{V \cdot \rho \cdot C_p} + \frac{Q_p}{\rho \cdot C_p} \cdot \frac{1}{u} (k_2(T) C_B - k_4(T) C_C) \end{array} \right. \quad (3.16)$$

Вхідні дані для розрахунку математичної моделі реактора ідеального витіснення який працює в політропічному режимі (РІВ-П) приведені в таблиці 3.11.

Таблиця 3.4 – Вихідні параметри для розв'язання математичної моделі РІВ-П

Назва	Розмірність	Значення
Константа швидкості реакції k_1	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	1,211
Константа швидкості реакції k_2	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	22,188
Константа швидкості реакції k_3	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	12,618
Константа швидкості реакції k_4	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	0,044
Вхідна концентрація C_{A0}	кмоль/м ³	0,265
Вихідна концентрація компонента C_{B0}	кмоль/м ³	0
Вихідна концентрація компонента C_{C0}	кмоль/м ³	0
Тепловий ефект реакції, Q_p	Дж/кмоль	-2,5*10 ⁴

Назва	Розмірність	Значення
Питома теплоємність реакційної суміші, c_p	Дж/(г*К)	1,767
Енергія активації, E	кДж/моль	60,952
Коефіцієнт теплопередачі, K_t	Вт/(м ² *К)	0,772
Поверхня теплопередачі, F_t	м ²	41,93

Для розв'язання отриманої математичної моделі використаємо програмне середовище MathCAD14. Обчислення проводимо за методом Рунге-Кутта, так як він забезпечує більш високу точність, яка виправдовує додаткове збільшення обсягу обчислень. Провівши розрахунки за допомогою середовища MathCAD14 отримуємо графік (рисунок 3.14), який відображає зміну концентрації реагентів та продуктів реакції по довжині реактора.

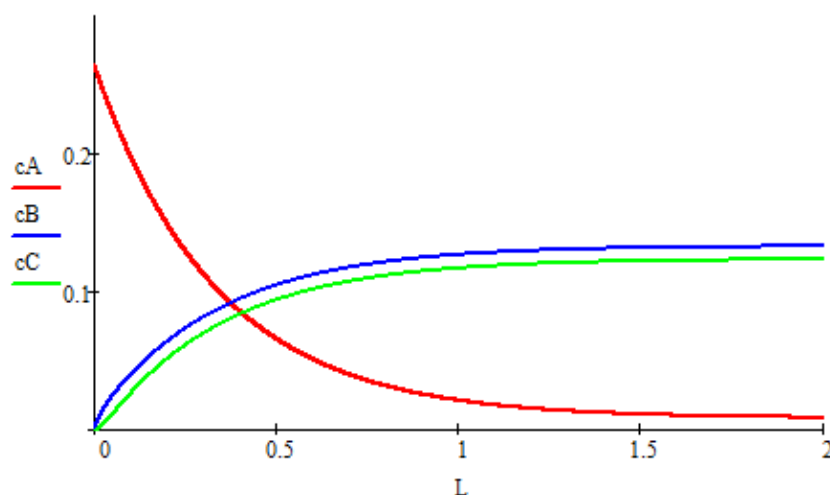


Рисунок 3.14 – Графік залежності зміни концентрації реагентів по довжині реактора ідеального витіснення при політропічному режимі

На рисунку 3.15 приведений графік зміни температури по довжині апарату.

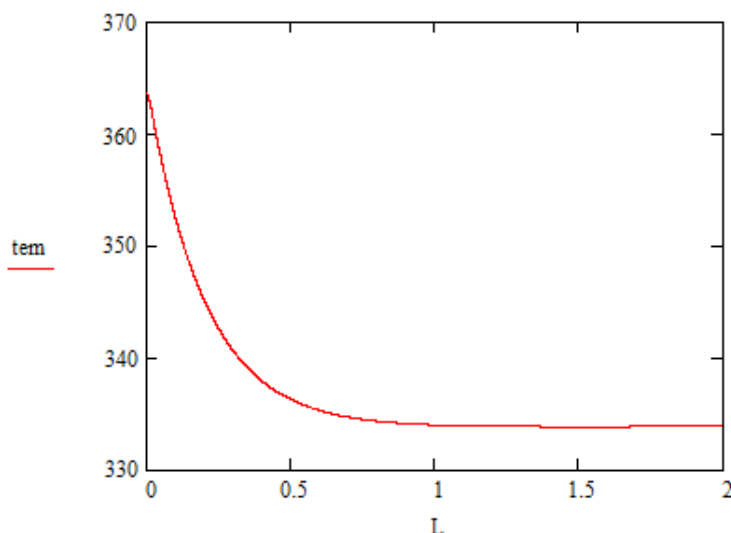


Рисунок 3.15 – Графік залежності зміни температури по довжині реактора ідеального витіснення при політропічному режимі

З отриманих результатів видно, що під час проведення ендотермічної реакції відновлення анісового альдегіду температура знижується від 365 К до 336 К. Тобто температура знижується на 32°C. Це впливає на показник ступеня перетворення, який знижується при зменшенні температури. Як видно з рисунку 3.14 при зниженні температури зменшується концентрація продукту реакції (ефіру) на виході із апарату так як при зменшенні температури пришвидшується зворотна реакція, а необхідна довжина реактору для проведення процесу відновлення анісового альдегіду збільшується.

З'ясуємо як впливає на процес збільшення температури. Для цього перерахуємо константи швидкості реакції відновлення анісового альдегіду при вищій температурі. Тоді математична модель ізотермічного реактора ідеального витіснення в динамічному режимі виглядатиме наступним чином (3.17):

$$\left\{ \begin{array}{l} k_1(T) = k_1 \cdot \exp\left(\frac{E}{R} \cdot T\right) \\ k_2(T) = k_2 \cdot \exp\left(\frac{E}{R} \cdot T\right) \\ k_3(T) = k_3 \cdot \exp\left(\frac{E}{R} \cdot T\right) \\ k_4(T) = k_4 \cdot \exp\left(\frac{E}{R} \cdot T\right) \\ \frac{dC_A}{dl} = \frac{1}{u} (-k_1(T) \cdot C_A + k_2(T) \cdot C_B) \\ \frac{dC_B}{dl} = \frac{1}{u} (k_1(T) \cdot C_A - k_2(T) \cdot C_B + k_4(T) \cdot C_C - k_3(T) \cdot C_B) \\ \frac{dC_C}{dl} = \frac{1}{u} (k_3(T) \cdot C_B - k_4(T) \cdot C_C) \end{array} \right. \quad (3.17)$$

Прийmemo температуру 110°C та розв'яжемо отриману математичну модель за допомогою програмного середовища MathCAD14. Результати розрахунку приведені у вигляді залежності зміни концентрації речовин по довжині апарату (рисунок 3.16).

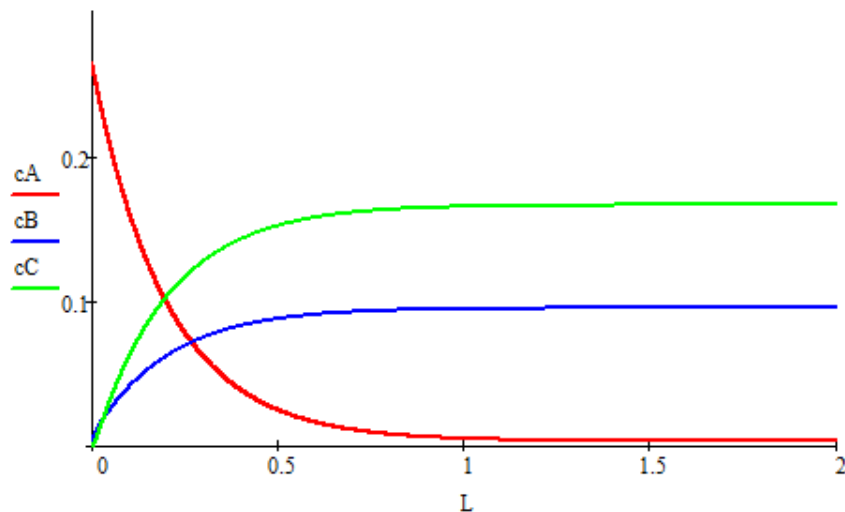


Рисунок 3.16 - Зміна концентрації компонентів реакції (C_A, C_B, C_C) за довжиною реактора (L) при температурі 110°C

Як видно з графіку збільшення температури не пришвидшує дану реакцію, не зменшує необхідну довжину реактора для проведення реакції та не збільшує ступінь перетворення речовин. Отже, у збільшені температури немає необхідності.

З отриманих результатів можна зробити висновок, що для ефективного перебігу процесу реакції відновлення анісового альдегіду до анісового спирту з його подальшою естерифікацією у відповідний ефір необхідною умовою є підтримання ізотермічного температурного режиму з температурою 95°C.

3.5 Висновки за розділом 3

У даному розділі представлені результати комп'ютерного моделювання процесу відновлення анісового альдегіду в присутності каталізатора SnAlBEA14S9. Складені математичні моделі процесу для ізотермічного реактора ідеального змішування безперервної дії із урахуванням утворення застійної зони та трубного реактора ідеального витіснення. Результатом проведених досліджень є визначені характеристики процесу такі, як: концентрація анісового альдегіду на виході із апарату, концентрація анісового спирту на виході із апарату, концентрація ефіру на виході із апарату, ступінь перетворення речовини. Було проаналізовано вплив доли застійної зони в апараті на вихідну концентрацію продуктів реакції. В розділі представлені дослідження температурного режиму протікання реакції та з'ясовано вплив температури на протікання реакції відновлення анісового альдегіду. За результатами дослідження прийнято проводити реакцію в ізотермічному режимі при температурі 95°C.

4 КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ ЕФІРІВ

4.1 Алгоритм перевірного розрахунку реактора

Головною метою при розробці автоматизованої системи моделювання реакторів є отримання необхідних конструктивних параметрів реактора, які б забезпечували ефективне виконання процесу та підбір типового обладнання залежно від необхідних параметрів. Тому є необхідним проводити розрахунок основних конструкційних параметрів за якими буде проводитись пошук вже існуючого обладнання.

Розглянемо алгоритм розрахунку основних конструктивних параметрів реактора змішування на який буде спиратися програма при виконанні обчислень.

Розпочинаємо розрахунок з визначення густини отриманої суспензії, кг/м³:

$$\frac{1}{\rho_{\text{сусп}}} = \frac{x}{\rho_{\text{т}}} + \frac{(1-x)}{\rho_{\text{ж}}} \quad (4.1)$$

Для розрахунку в'язкості суспензії використовується наступна формула:

$$m_{\text{сусп}} = m_{\text{ж}} * (1 + 2.5 * j) \quad (4.2)$$

де j таблична величина, що обирається відповідно до концентрації твердої фази в суспензії.

Необхідний об'єм апарату, який буде забезпечувати задану продуктивність, залежить від кількості операцій, які можуть бути проведені в даному реакторі за добу. Визначається кількість операцій, яка може бути проведена в одному апараті за добу:

$$\beta = \frac{z * tz}{\tau} \quad (4.3)$$

де τ – час необхідний на проведення реакції.

Тоді необхідний об'єм апарату розраховується за наступною формулою:

$$V_{\text{роб}} = \frac{V}{\beta} \quad (4.4)$$

У випадку, якщо заплановано використання не одного апарату а більше для забезпечення заданої продуктивності, необхідний об'єм апарату ділиться на кількість запланованих реакторів:

$$V_{\text{ап}} = \frac{V_{\text{роб}}}{n} \quad (4.5)$$

Аналогічний принцип роботи програма виконує при моделюванні реактора витіснення. Розрахунок конструкційних параметрів реактора починається з визначення робочого об'єму (V_p , м³) апарату за наступною формулою:

$$V_p = \frac{G_c * \tau}{\rho * \chi * C_a} \quad (4.6)$$

де τ – час протікання реакції, с; C_a – початкова концентрація реагуючої речовини, кмоль/м³; G_c – продуктивність апарату, л/с.

Наступним кроком програма розраховує необхідний внутрішній діаметр трубок (d , м) за формулою:

$$d = 3 * \sqrt{\frac{\lambda * (t - t_h) * V_p}{q}} \quad (4.7)$$

Для розрахованого внутрішнього діаметру трубок, розраховується необхідна довжина труб в апараті (L , м):

$$L = \frac{4 * V_p}{\pi * d^2} \quad (4.8)$$

Розраховується необхідна кількість труб в апараті:

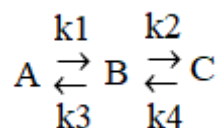
$$n = \frac{L}{H} \quad (4.9)$$

Розраховується необхідна площа поверхні теплообміну в апараті (F , м²):

$$F = \pi * d * H * n \quad (4.10)$$

Спираючись на отримані основні конструктивні параметри реакторів програмний модуль може зробити вибір серед типового обладнання, яке відповідає даним параметрам.

Так як реакція відновлення анісового альдегіду є зворотною, то, при моделюванні, задати необхідно чотири константи швидкості прямих та зворотних реакції.



Константи швидкості розраховуються залежно від типу каталізатора, який використовується під час проведення реакції та температури при якій протікає процес. При проведенні експериментальної частини даної магістерської дисертації експериментальним шляхом було визначено константи швидкості для реакції відновлення анісового альдегіду при ізотермічному режимі (підтримувалась температура 95°C) та з використанням каталізатора SnAIBEА14S9. Значення констант швидкості приведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Значення констант швидкості для реакції відновлення анісового альдегіду (95°C, SnAIBEА14S9)

$k_1 =$	1,211 м ³ /(кмоль*с)
$k_2 =$	22,188 м ³ /(кмоль*с)
$k_3 =$	12,618 м ³ /(кмоль*с)
$k_4 =$	0,044 м ³ /(кмоль*с)

При необхідності комп'ютерного моделювання процесу, що протікає при іншій температурі, але з використанням цього каталізатору, система пропонує варіант перерахунку констант швидкості. Для цього необхідно ввести значення констант швидкості при певній температурі та температуру при якій потрібно визначити значення перерахованої константи швидкості. Тоді програмний модуль за наступним рівнянням перераховує показник константи швидкості:

$$k_i = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.11)$$

$$k_0 = \frac{k_i}{e^{-\frac{E}{RT}}} \quad (4.12)$$

де k_i – значення відомої константи швидкості; k_0 – значення перерахованої константи швидкості при необхідній температурі; E – енергія активації; T – температура при якій необхідно визначити константу швидкості.

4.2 Обґрунтування вибору середовища програмування

Для створення автоматизованої системи моделювання реакторів для процесів органічного синтезу ефірів було обрано мову програмування C++ так як це мова програмування високого рівня з підтримкою кількох парадигм програмування: об'єктно-орієнтованої, узагальненої та процедурної.

Основними перевагами даної мови програмування є:

- швидкодія;
- масштабованість. На мові C++ розробляють програми для найрізноманітніших платформ та систем;
- можливість роботи на низькому рівні з пам'яттю, адресами, портами;
- можливість створення узагальнених алгоритмів для різних типів даних, їхня спеціалізація та обчислення на етапі компіляції, з використанням шаблонів;
- підтримують різні стилі та технології програмування, включаючи традиційне програмування, узагальнене програмування, метапрограмування (шаблони, макроси).

При розробці програмного забезпечення дуже важливим також є вибір середовища розробки, що визначає мову програмування, можливість створення графічних інтерфейсів, структуру розроблюваної програми та її алгоритм. Серед великої чисельності наявних на сьогоднішній день середовищ розробки, що

підтримують мову програмування C++, одним з найпоширеніших засобів створення програмного забезпечення для задач технічних та наукових напрямків є VisualStudio.

VisualStudio – серія продуктів компанії Microsoft, які включають інтегроване середовище розробки програмного забезпечення та ряд інших інструментальних засобів. Ці продукти дозволяють розробляти як консольні програми, так і програми з графічним інтерфейсом, в тому числі з підтримкою технології Windows Forms, а також веб-сайти, веб-застосунки, веб-служби як в рідному, так і в керованому кодах для всіх платформ, що підтримується Microsoft Windows. Тож для створення комп'ютерного додатку було обрано середовище VisualStudio2015.

4.3 Проектування програмного комплексу

Розробка автоматизованої системи починається зі створення алгоритму за яким повинен працювати програмний модуль для досягнення поставлених цілей. Загальний вигляд механізму передачі та обробки інформації за яким буде відбуватися реалізація програмного комплексу приведені на рисунку 4.1.

Початком роботи з автоматизованою системою моделювання реакторів є внесення вхідних даних. Це можливо реалізувати двома способами: методом діалогу користувач – програма та методом зчитування записаних вхідних даних з файлу. Одним з головних вхідних параметрів для розрахунку є константи швидкості. Для їх отримання використовується програма «Автоматизація розрахунків кінетичних параметрів хімічних реакцій» розроблена Рімкевичем В.С. на базі інституту геології та природокористування. Програма використовує метод найменших квадратів для розрахунку констант швидкості спираючись на вхідні дані такі як температура та концентрація речовин. Дана програма дає можливість згенерувати файл-звіт з розрахованими константами швидкості,

який потім буде зчитаний програмним модулем для моделювання реакторів в якості вхідних даних.

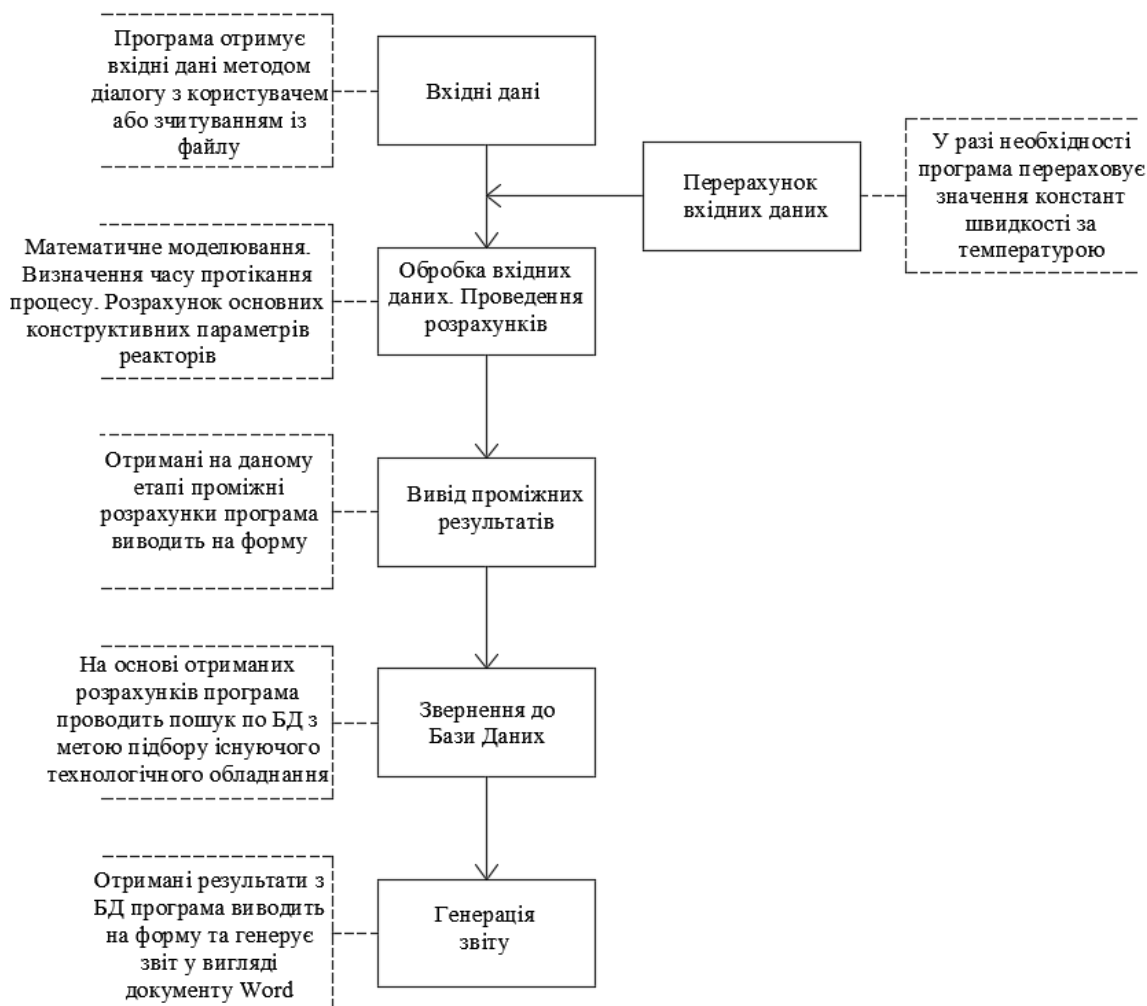


Рисунок 4.1 – Механізм передачі та обробки інформації в програмному комплексі

Наступним кроком програма робить обробку вхідних даних та проводить розрахунки серед яких: розрахунок розподілу концентрації реагентів та розрахунок основних конструктивних параметрів реактора, які необхідні для забезпечення цього процесу.

Отримані результати програма виводить на відповідну форму. Та використовує їх для підбору типового існуючого обладнання для проведення даного процесу. Дана задача реалізується за допомогою бази даних. На рисунку

4.2 приведена механізм передачі даних за яким відбувається пошук типового обладнання для процесу з використання існуючої бази даних.

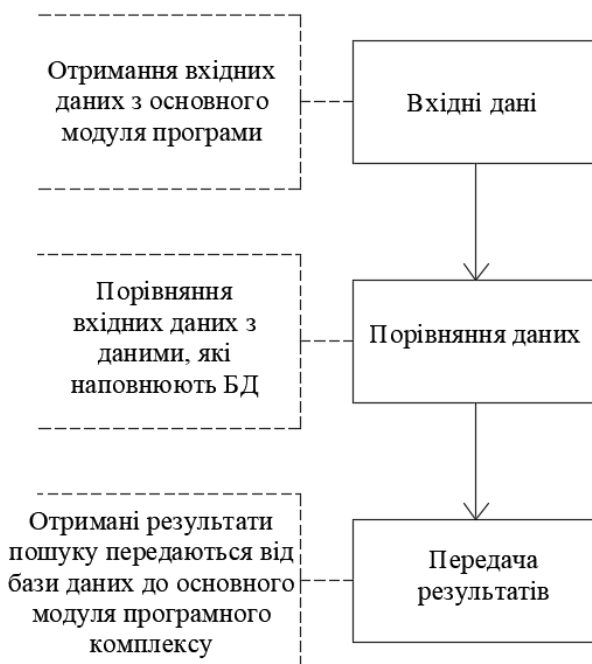


Рисунок 4.2 – Механізм пошуку пошуку типового обладнання з використанням бази даних

Отримавши вхідні дані, які є розрахованими значенням від основного модуля програмного комплексу відбувається пошук-порівняння по наявним даним в базі даних.

Після підбору оптимального варіанту реактора для проведення процесу синтезу дані передається від бази даних до основного модуля, а він в свою чергу виносить їх на форму та генерує звіт.

Спираючись на складений механізм роботи програмного комплексу була розроблена автоматизована система моделювання реакторів для процесів органічного синтезу ефірів.

4.4 Розробка автоматизованої системи моделювання реакторів для процесів органічного синтезу ефірів

Відповідно до завдання було розроблено алгоритм обчислювального модуля. Програмний код обчислювального модуля роблено в середовищі Visual Studio C++ та представлено в додатку Б.

Структура обчислювального модуля:

- Файли форм – MyForm1.h – MyForm7.h
- Файл проекту – Project1

Призначення основних елементів програмного модуля наведено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Основні елементи обчислювального модуля та їх призначення

Елемент	Назва	Призначення
Форма (Form)	MyForm.h	Титульний лист з відомостями про автора програми та описом програмного комплексу
Форма (Form)	MyForm1.h	Форма для вибору типу задачі, яку необхідно вирішити
Форма (Form)	MyForm2.h	Коротка інструкція для користувача з описом програмного комплексу
Форма (Form)	MyForm3.h	Розрахунок розподілу концентрації речовин для РІЗ
Форма (Form)	MyForm4.h	Розрахунок розподілу концентрації речовин для РІЗ із застійною зоною
Форма (Form)	MyForm5.h	Перевірочний розрахунок для реактора РІЗ
Форма (Form)	MyForm6.h	Розрахунок розподілу концентрації речовин для РІВ
Форма (Form)	MyForm7.h	Перевірочний розрахунок для реактора РІВ

Елемент	Назва	Призначення
Текстові поля (textbox)	Text1 – Text55	Введення вхідних даних та представлення результатів
Графік (Chart)	Chart1- Chart3	Представлення результатів розрахунку у вигляді графіку
Клавіша Command Button	Command_1	Виклик процедури розрахунку
Клавіша Command Button	Command_2	Виклик процедури моделювання процесу
Клавіша Command Button	Command_3	Виклик довідки
Клавіша Command Button	Command_4	Закриття програми
Елемент	Назва	Призначення
Клавіша Command Button	Command_5	Пошук по базі даних
Клавіша Command Button	Command_6	Виклик необхідної інформації із бази даних
Заголовки Label	Label1 – Label75	Текстове оформлення

Схема взаємодії форм представлена на рисунку 4.3.

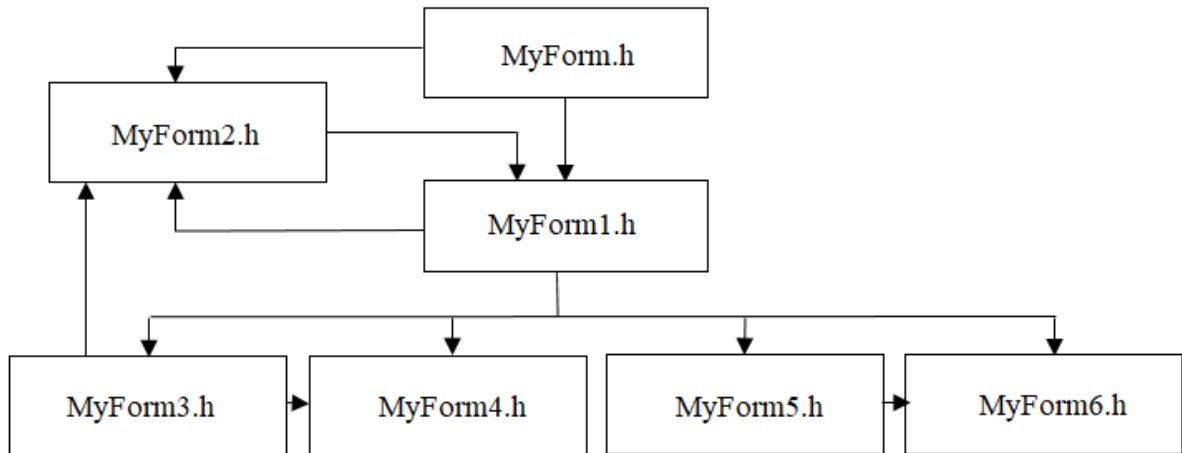


Рисунок 4.3 – Схема взаємодії між формами програмного модуля

Розроблений програмний модуль складається з наступних процедур обробки подій, що наведені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Процедури обчислювального модуля та їх призначення

Назва процедури	Призначення
Command1_Click	Обробка процедури завантаження форми «Довідки»
Command2_Click	Обробка процедури завантаження форми «Робота з програмою»
Command3_Click	Обробка процедури натиснення кнопки розрахунку, виклик процедури виконання розрахунків
Command4_Click	Обробка процедури моделювання процесу та побудови графіку
Command5_Click	Обробка процедури виходу з програми
Command6_Click	Обробка процедури «Підбір типового обладнання»
Command7_Click	Обробка процедури представлення інформації із бази даних
Command8_Click	Обробка процедури збереження результатів

Назва процедури	Призначення
ToolStripMenuItem_1	Обробка процедури збереження отриманих результатів в файл
ToolStripMenuItem_2	Очищення результатів
ToolStripMenuItem_3	Виконання розрахунків
ToolStripMenuItem_4	Обробка процедури закриття програми
ToolStripMenuItem_5	Обробка процедури відкриття «Довідки»
ToolStripMenuItem_5	Обробка процедури звернення до бази даних

Проведемо верифікацію програмного комплексу з метою оцінки чи вірно працює програма.

4.5 Верифікація програмного забезпечення

Верифікація – це перевірка, підтвердження, спосіб підтвердження за допомогою доказів будь-яких теоретичних положень, алгоритмів, програм і процедур шляхом їх зіставлення з досвідченими (еталонними або емпіричними) даними, алгоритмами і програмами.

Проведемо верифікацію розробленої автоматизованої системи моделювання реакторів методом проведення розрахунків вже розв’язаної задачі та порівняємо отримані результати з використанням програмного комплексу та результати обраного еталонного прикладу.

В якості еталонного прикладу було взято процес відновлення альдегідів, який був опублікований в 2016р. в статті «Моделювання гетерогенного каталітичного процесу відновлення альдегідів», автор Ващук Д.В.. В даній статті описаний процес відновлення анісового альдегіду до анісового спирту, складена математична модель даного процесу для реактора ідеального витіснення та представлений графік залежності зміни концентрації реагентів по довжині апарату.

Вхідні дані для розрахунку, що представлені в даній статті, приведені в таблиці 4.4:

Таблиця 4.4 – Вихідні параметри для розв’язання математичної моделі РІВ для процесу відновлення анісового альдегіду (за статтею «Модельювання гетерогенного каталітичного процесу відновлення альдегідів»)

Назва	Розмірність	Значення
Константа швидкості реакції k_1	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	1,211
Константа швидкості реакції k_2	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	22,188
Константа швидкості реакції k_3	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	12,618
Константа швидкості реакції k_4	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	0,044
Вхідна концентрація C_{A0}	кмоль/м ³	0,235
Вихідна концентрація компонента C_{B0}	кмоль/м ³	0
Назва	Розмірність	Значення
Вихідна концентрація компонента C_{C0}	кмоль/м ³	0

Результатами даної публікації є графік (рисунок 4.4) та таблиця (таблиця 4.5) залежності зміни концентрації речовин за довжиною реактора ідеального витіснення.

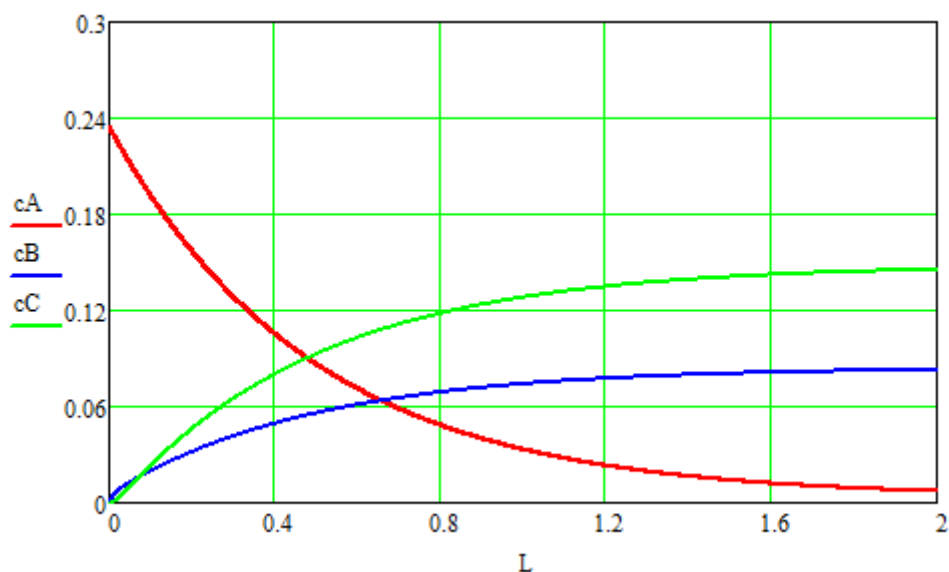


Рисунок 4.4 – Зміна концентрації реагентів по довжині апарату (еталонний приклад)

Таблиця 4.5 – Розподіл концентрації анісового альдегіду, анісового спирту та ефіру по довжині реактора (еталонний приклад)

Довжина реактора, м	Концентрація анісового альдегіду, кмоль/м ³	Концентрація анісового спирту, кмоль/м ³	Концентрація ефіру, кмоль/м ³
0	0.235	0	0
0.1	0.194	0.019	0.014
0.2	0.159	0.029	0.041
0.3	0.126	0.041	0.064
0.4	0.106	0.049	0.079
0.5	0.087	0.055	0.090
0.6	0.071	0.060	0.101
0.7	0.057	0.065	0.111
0.8	0.048	0.068	0.111
0.9	0.04	0.071	0.121
1	0.032	0.074	0.127
1.5	0.013	0.08	0.14
2	0.007	0.082	0.145

Як видно з приведених результатів, концентрація анісового альдегіду

знижується з $0,235 \text{ кмоль/м}^3$ до $0,007 \text{ кмоль/м}^3$, а концентрація цільового продукту реакції на виході в суміші становить $0,145 \text{ кмоль/м}^3$.

Підставимо вхідні дані в розроблений програмний комплекс (рисунок 4.5.):

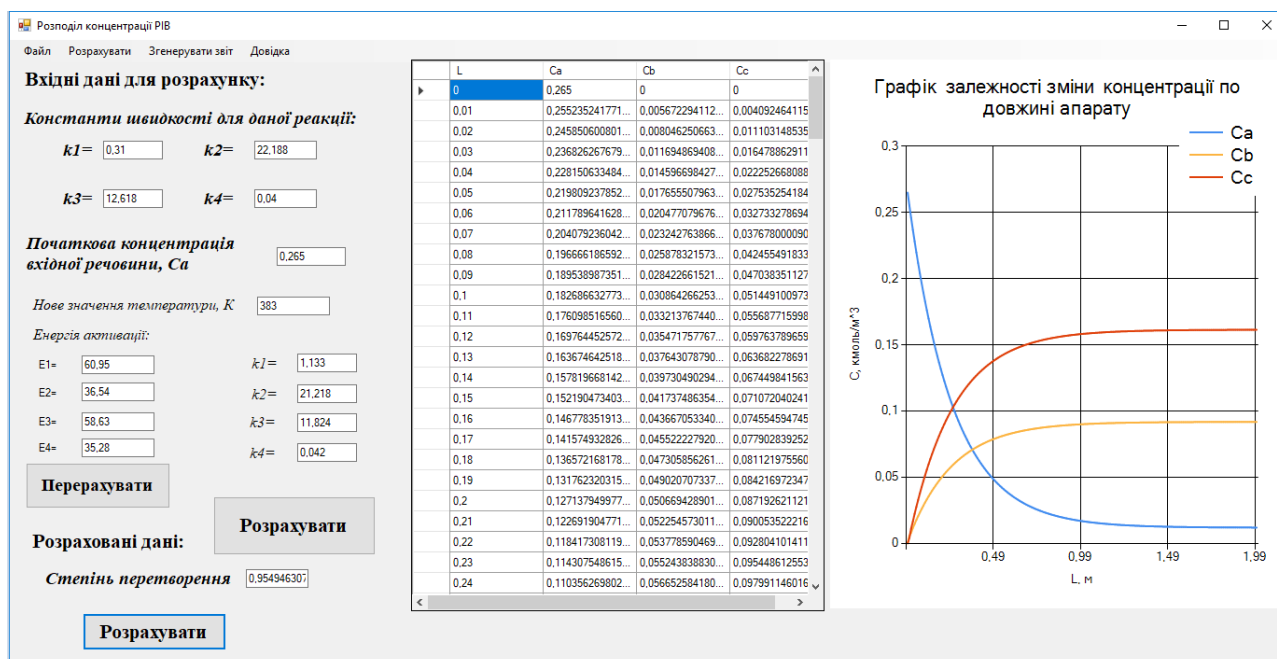


Рисунок 4.5 – Зміна концентрації реагентів по довжині апарату (результати роботи програмного комплексу)

Запишемо отримані за допомогою програми результати у вигляді таблиці (таблиця 4.6):

Таблиця 4.6 – Розподіл концентрації анісового альдегіду, анісового спирту та ефіру по довжині реактора (результати роботи програмного комплексу)

Довжина реактора, м	Концентрація анісового альдегіду, кмоль/м ³	Концентрація анісового спирту, кмоль/м ³	Концентрація ефіру, кмоль/м ³
0	0.235	0	0
0.1	0.182	0.019	0.032

Довжина реактора, м	Концентрація анісового альдегіду, кмоль/м ³	Концентрація анісового спирту, кмоль/м ³	Концентрація ефіру, кмоль/м ³
0.2	0.142	0.033	0.05
0.3	0.11	0.044	0.07
0.4	0.09	0.05	0.092
0.5	0.079	0.059	0.103
0.6	0.067	0.064	0.112
0.7	0.048	0.067	0.118
0.8	0.031	0.07	0.124
0.9	0.034	0.072	0.127
1	0.029	0.074	0.13
1.5	0.0189	0.078	0.139
2	0.0016	0.079	0.141

Порівняємо отримані за допомогою програми результати з результатами еталонного прикладу. Для цього побудуємо графік, з кривими розподілу концентрацій для розрахованих даних та для даних, що були прийняті за еталон (рисунок 4.6).

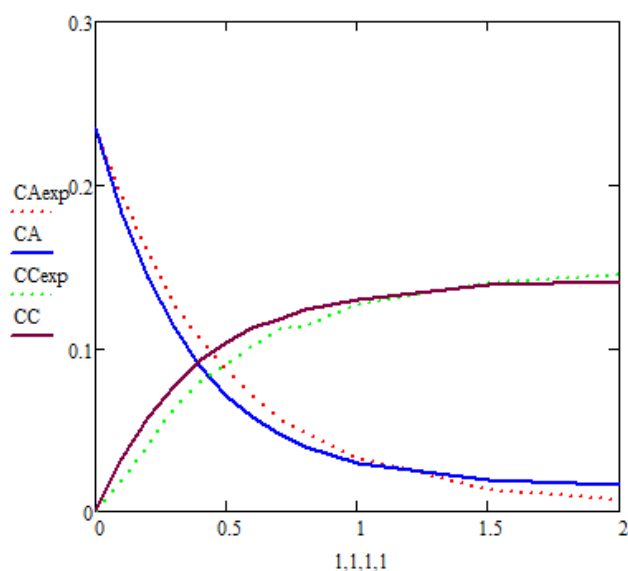


Рисунок 4.6 – Зміна концентрації реагентів по довжині апарату (розраховані та еталонні дані: CAexp, CSexp – еталонні значення, CA, CC – розраховані з використанням програмного комплексу)

Для більш наочного представлення даних зведемо їх в таблицю 4.7.

Таблиця 4.7 – Порівняння розрахованих результатів та еталонних значень розподілу концентрації анісового альдегіду та ефіру по довжині реактора

Довжина реактора, м	Концентрація анісового альдегіду (еталонні значення), кмоль/м ³	Концентрація анісового альдегіду (розраховані значення), кмоль/м ³	Концентрація ефіру (еталонні значення), кмоль/м ³	Концентрація ефіру (розраховані значення), кмоль/м ³
0	0.235	0.235	0	0
0.1	0.194	0.182	0.014	0.032
0.2	0.159	0.142	0.041	0.05
0.3	0.126	0.11	0.064	0.07
0.4	0.106	0.09	0.079	0.092
0.5	0.087	0.079	0.090	0.103
0.6	0.071	0.067	0.101	0.112
0.7	0.057	0.048	0.111	0.118
0.8	0.048	0.031	0.111	0.124
0.9	0.04	0.034	0.121	0.127
1	0.032	0.029	0.127	0.13
1.5	0.013	0.0189	0.14	0.139
2	0.007	0.0016	0.145	0.141

За отриманими результатами можна зробити висновок, що відхилення розрахованих даних від еталонних є незначним, що можна списати на похибку розрахунків. Отже, розроблена автоматизована система моделювання реакторів для процесів органічного синтезу ефірів працює вірно.

4.6 Висновки за розділом 4

В ході виконання даного розділу була розроблена автоматизована система моделювання реакторів для процесів органічного синтезу ефірів. Основними задачами, що вирішує дана система є:

- розподіл концентрації реагентів за часом перебування в апараті для реактора РІЗ;
- розподіл концентрації реагентів за часом перебування в апараті для реактора РІЗ із застійними зонами;
- розподіл концентрації реагентів за часом перебування в апараті для реактора РІВ;
- перевірочний розрахунок для реактора РІЗ;
- перевірочний розрахунок для реактора РІВ;
- на основі розрахованих даних, підбір типового обладнання для проведення процесу синтезу.

Була проведена верифікація отриманого програмного комплексу методом порівняння розрахованих даних отриманих за допомогою програми та еталонних. В якості еталонних даних була обрана публікація за 2016р. на тему «Моделювання гетерогенного каталітичного процесу відновлення альдегідів», автор Ващук Д.В. Проведена верифікація програмного комплексу показала, що відхилення розрахованих даних від еталонних є незначним, отже, програма проводить розрахунки вірно.

5 КЕРІВНИЦТВО КОРИСТУВАЧА ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ

При роботі з розробленою автоматизованою системою моделювання реакторів для процесів синтезу ефірів першим вікном, що відкривається є форма з назвою програмного продукту (рисунок 5.1).

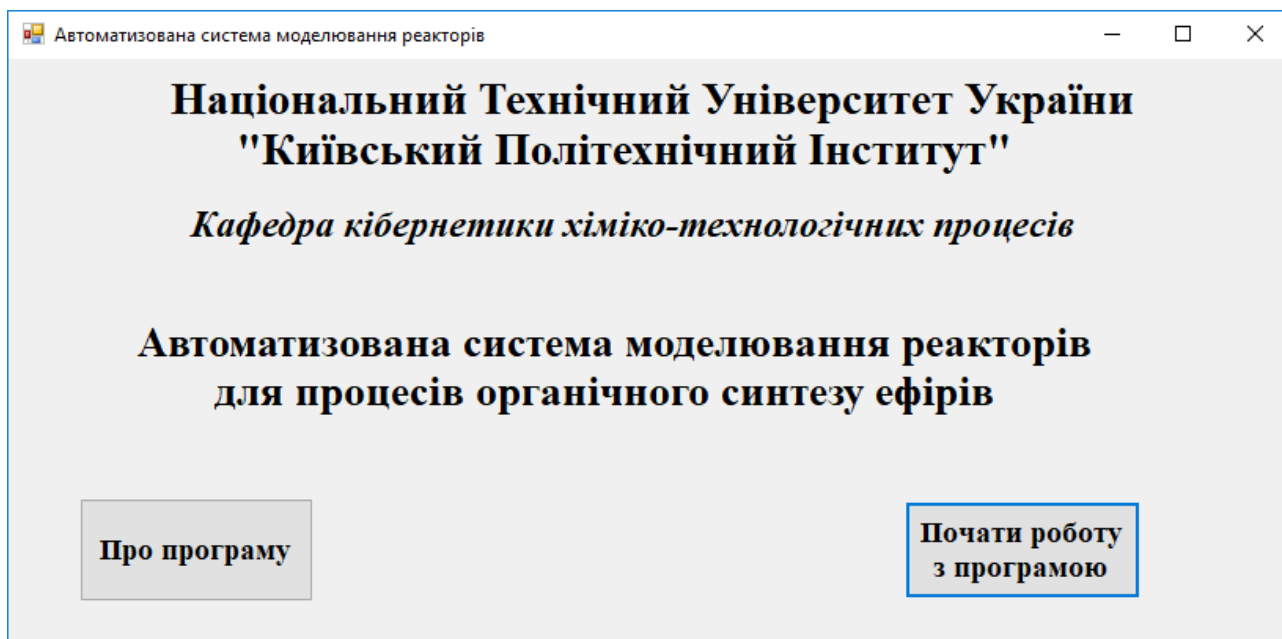


Рисунок 5.1 – Перша форма системи з назвою програмного продукту

На цій формі програмного модуля розташовані дві кнопки «Про програму» та «Почати роботу з програмою». У разі необхідності ознайомлення з задачами, які вирішує даний програмний комплекс натисніть на кнопку «Про програму». В результаті даної дії відкриється форма з довідкою в якій користувач може ознайомитися з описом даного програмного продукту та задачами, які вона вирішує (рисунок 5.2).

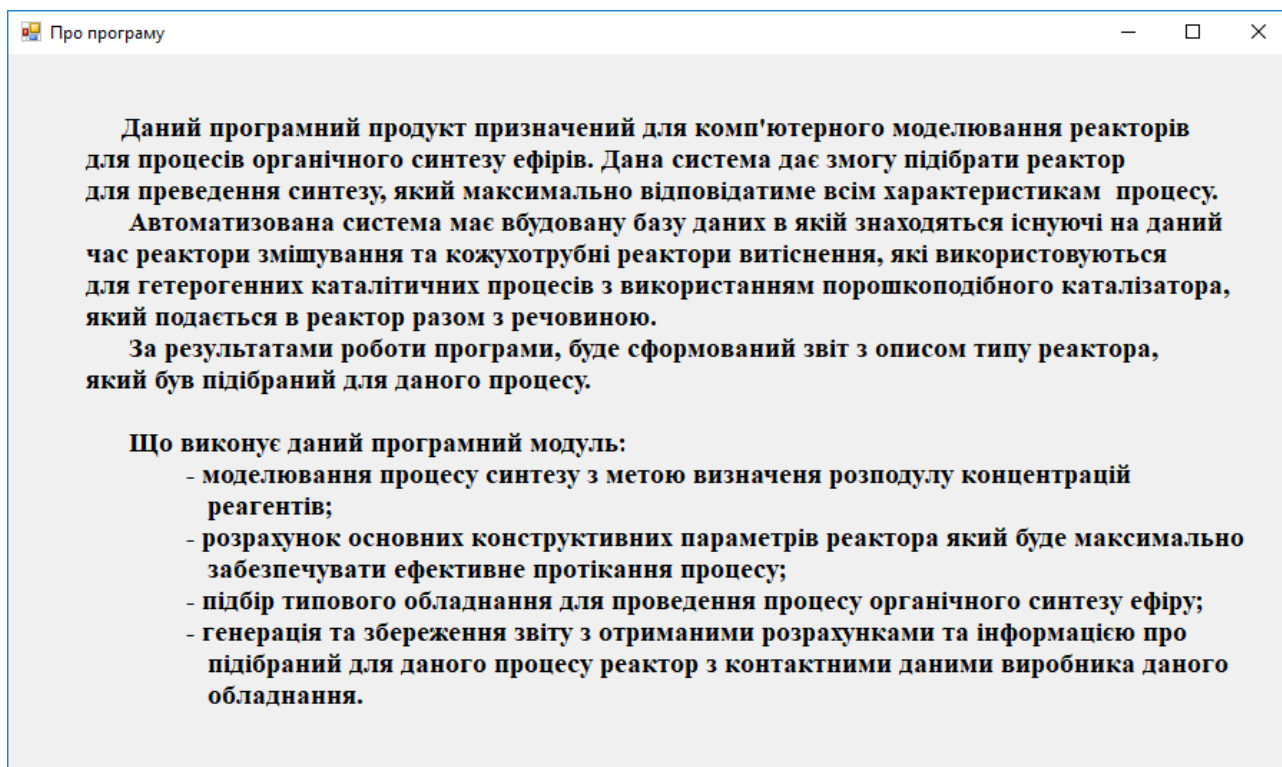


Рисунок 5.2 – Головна довідко програмного комплексу

Для переходу до форми зі списком задач та дій, які може виконати даний програмний продукт потрібно на початковій формі натиснути на кнопку «Почати роботу з програмою». Після чого користувач переходить на наступну форму з вибором задачі, яку йому необхідно вирішити (рисунок 5.3).

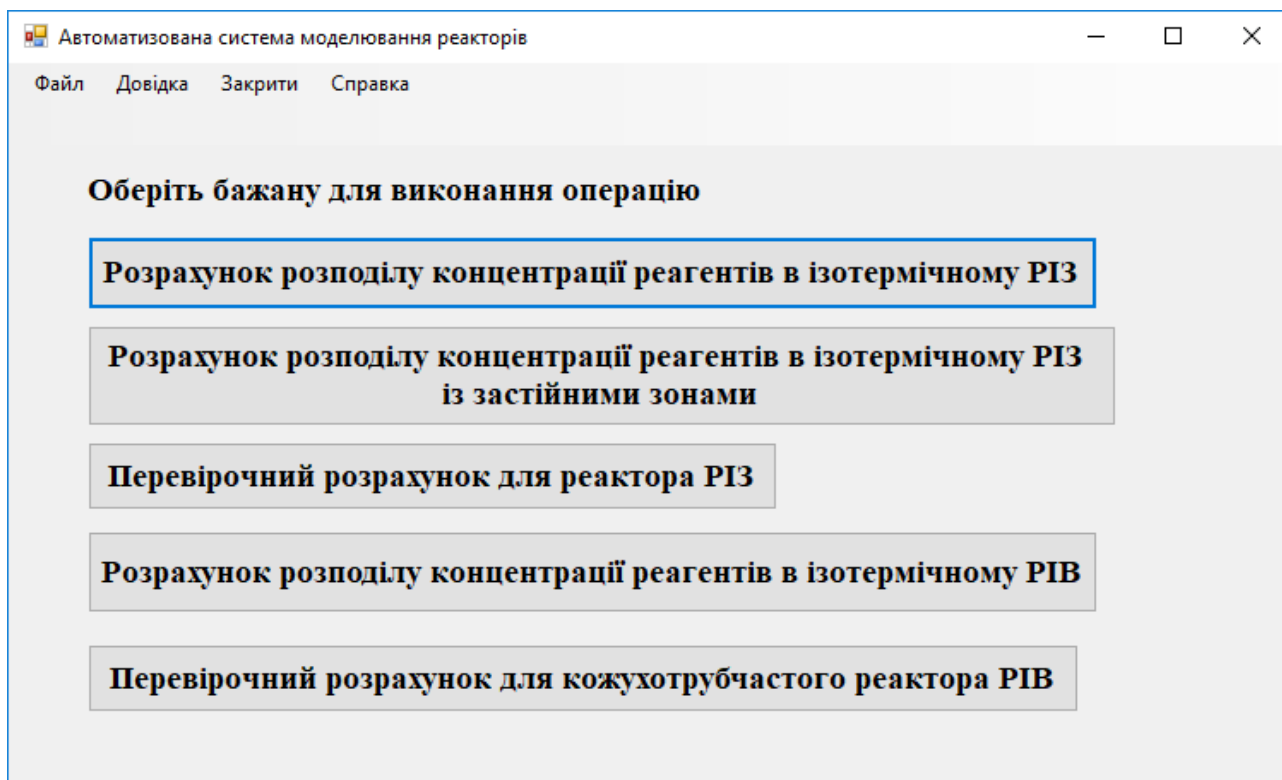


Рисунок 5.3 – Вибір задачі для розрахунку

На формі розташовано п'ять кнопок кожна з яких проводить розрахунок відповідний до її назви.

- 1) розрахунок розподілу концентрації реагентів в ізотермічному РІЗ;
- 2) розрахунок розподілу концентрації реагентів в ізотермічному РІЗ із застійними зонами;
- 3) перевірочний розрахунок для реакторів РІЗ;
- 4) розрахунок розподілу концентрації реагентів в ізотермічному РІВ;
- 5) перевірочний розрахунок для кожухотрубчастого реактора РІВ.

Дана форма оснащена пунктами меню з використанням яких також можна керувати роботою програмного комплексу та обирати необхідні для користувача розрахунки (рисунок 5.4).

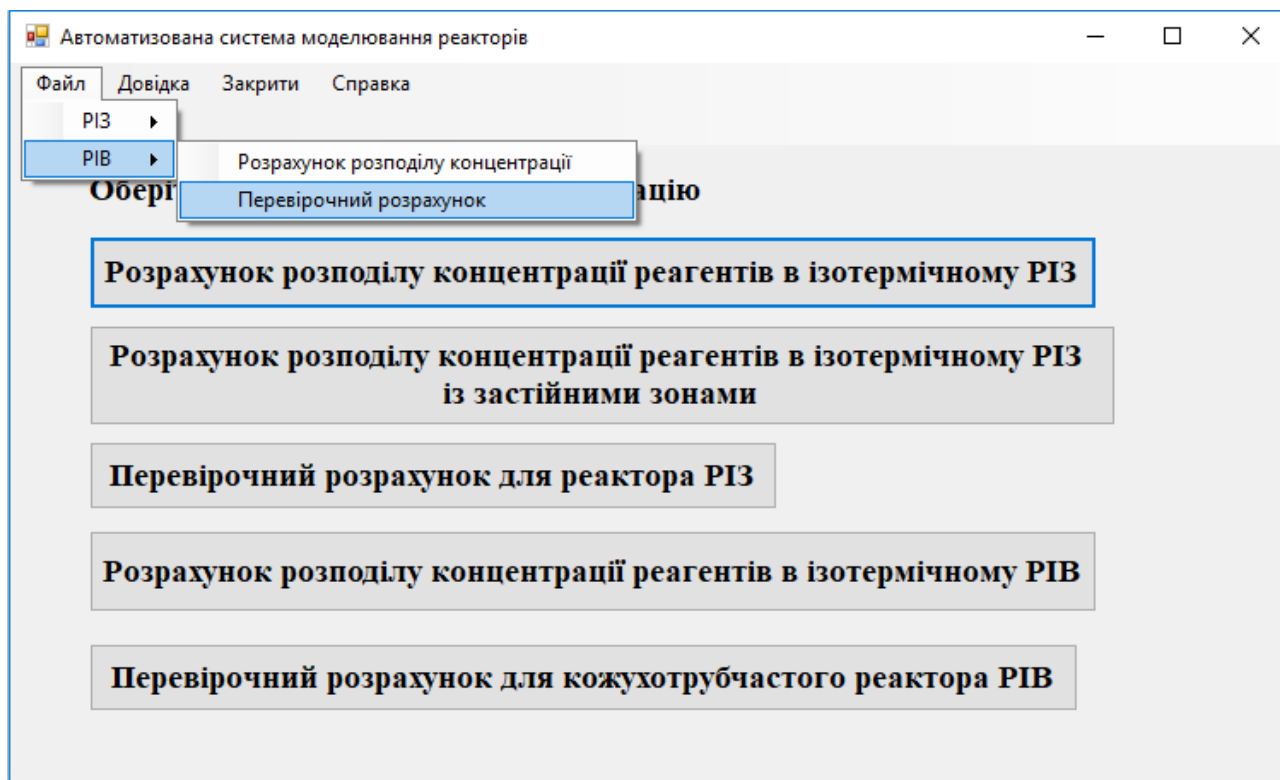


Рисунок 5.4 – Меню основної форми програмного комплексу

Користуючись даним меню можна запустити виконання розрахунків реакторів РІЗ та РІВ. Для цього необхідно натиснути на пункт меню «Файл» - «РІЗ»/«РІВ» (відповідно до типу реактора з яким необхідно провести розрахунки) - «Розрахунок розподілу концентрації»/«Перевірочний розрахунок» (відповідно до типу необхідних розрахунків).

У разі виникнення питань стосовно роботи програми та задач, які вона вирішує користувач може натиснути на пункт меню «Довідка» в результаті чого відкриється форма з детальний описом кожної задачі, що вирішує програмний комплекс (рисунок 5.5).

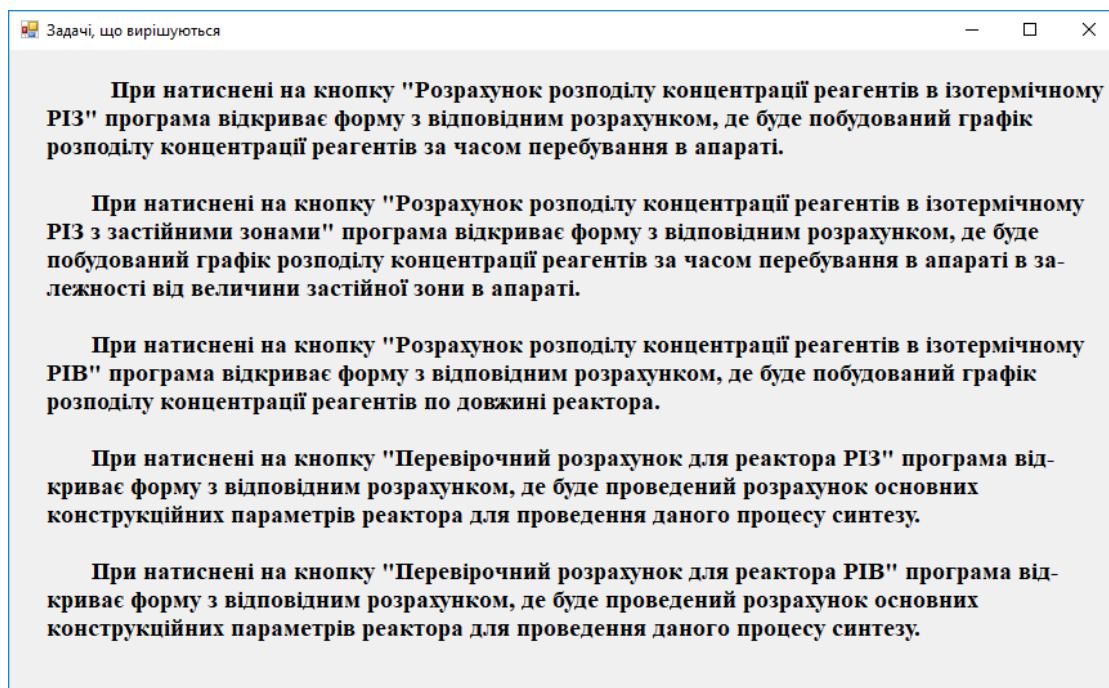


Рисунок 5.5 – Довідка з поясненням задач, що вирішуються

При натисненні на кнопку «Розрахунок розподілу концентрації реагентів в ізотермічному РІЗ» відкривається форма, яка при внесенні всіх необхідних вхідних даних проводить розрахунок та будує графік залежності зміни концентрації речовин за часом перебування в апараті (рисунок 5.6).

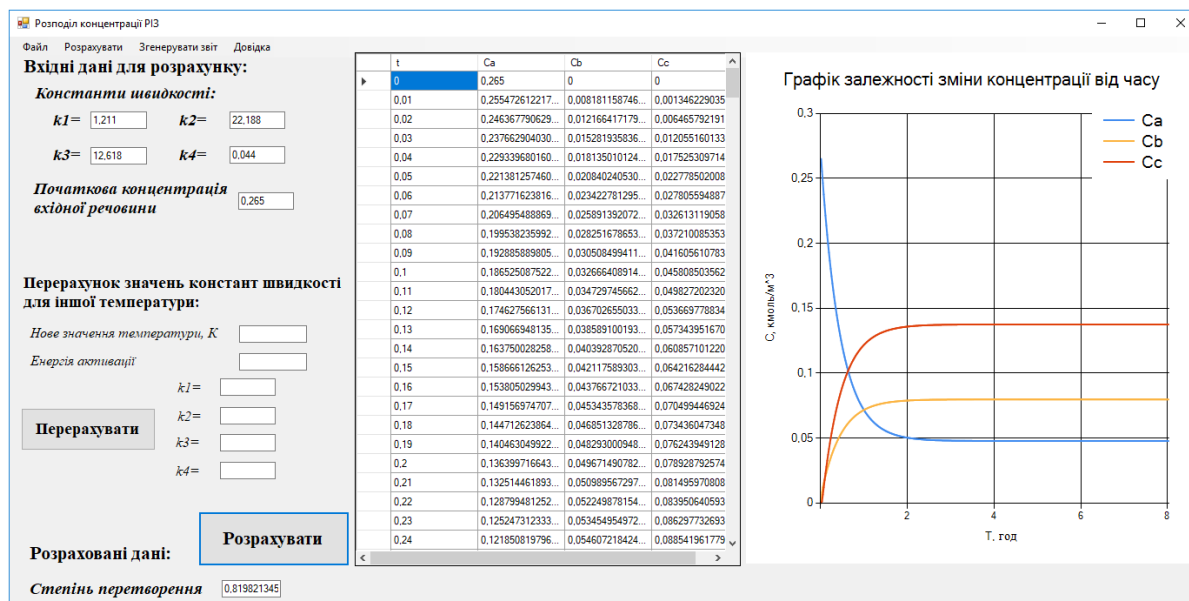


Рисунок 5.6 – Вирішення задачі з розподілом концентрації речовин за часом перебування в апараті РІЗ

Вхідними даними для розрахунку є константи швидкості та початкова концентрація речовин, що задається в області 1 (рисунок 5.7). Ввід констант швидкості можна реалізувати шляхом ручного введення або зчитати з файлу. Для цього потрібно натиснути на пункт меню «Файл» - «Вести дані з файлу» (рисунок 5.8). В результаті відкриється вікно, де користувач обирає з якого саме файлу буде зчитана інформація.

Рисунок 5.7 – Області введення-виведення даних, що присутні на формі розрахунку розподілу концентрації реагентів для РІЗ

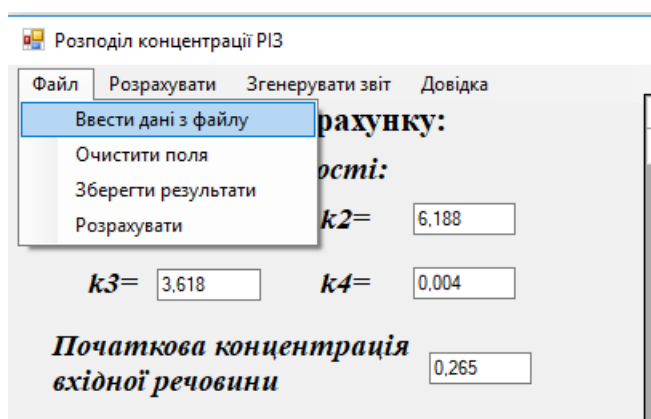


Рисунок 5.8 – Операція зчитування даних з файлу

Натиснувши на кнопку «Розрахувати» в області 3 програма проводить обчислення та виводить результати розрахунків в наступному вигляді:

- графік залежності концентрації речовин залежно від часу перебування в реакторі (область 5);
- таблиця залежності зміни концентрації реагентів за часом проведення реакції (область 4);
- степінь перетворення (область 3).

Якщо необхідно зробити перерахунок констант швидкості для іншого значення температури для цього передбачена область 2. Для перерахунку користувачеві потрібно ввести значення нової температури, для якої буде

розраховуватись значення констант, та значення енергії активації для даного типу реакції і натиснути на кнопку «Перерахувати». Програма проведе обчислення та виведе нові значення констант в цю ж область.

При необхідності розрахунку розподілу концентрації реагентів для РІЗ із застійними зонами натискаємо на відповідно кнопку на основній формі програмного комплексу (рисунок 5.4). В результаті відкривається форма, яка при внесенні всіх необхідних вхідних даних проводить розрахунок та будує графік залежності зміни концентрації речовин за часом перебування в апараті з урахуванням величини застійної зони в апараті (рисунок 5.9).

Вхідними даними для розрахунку є константи швидкості, початкова концентрація речовин та величина застійної зони, що задаються в області 1 (рисунок 5.10). Ввід констант швидкості можна реалізувати шляхом ручного введення або зчитати з файлу. Для цього потрібно натиснути на пункт меню «Файл» - «Вести дані з файлу» (рисунок 5.11). В результаті відкриється вікно, де користувач обирає з якого саме файлу буде зчитана інформація.

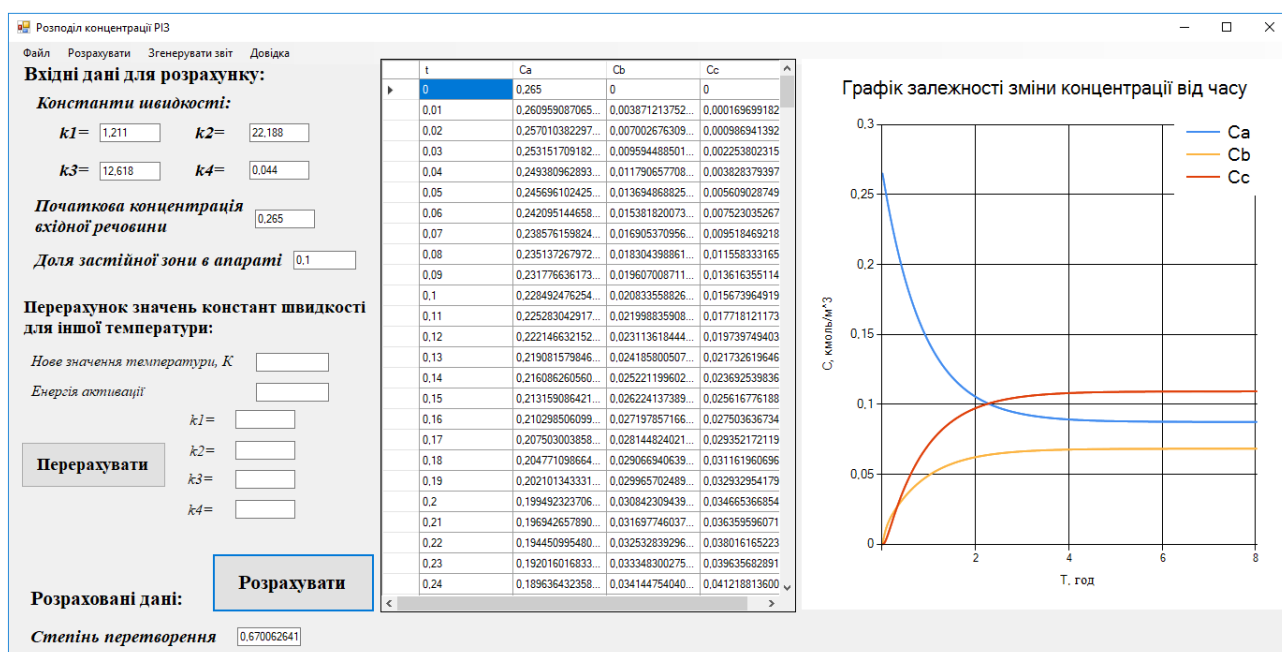


Рисунок 5.9 – Вирішення задачі з розподілом концентрації речовин за часом перебування в апараті РІЗ із застійною зоною

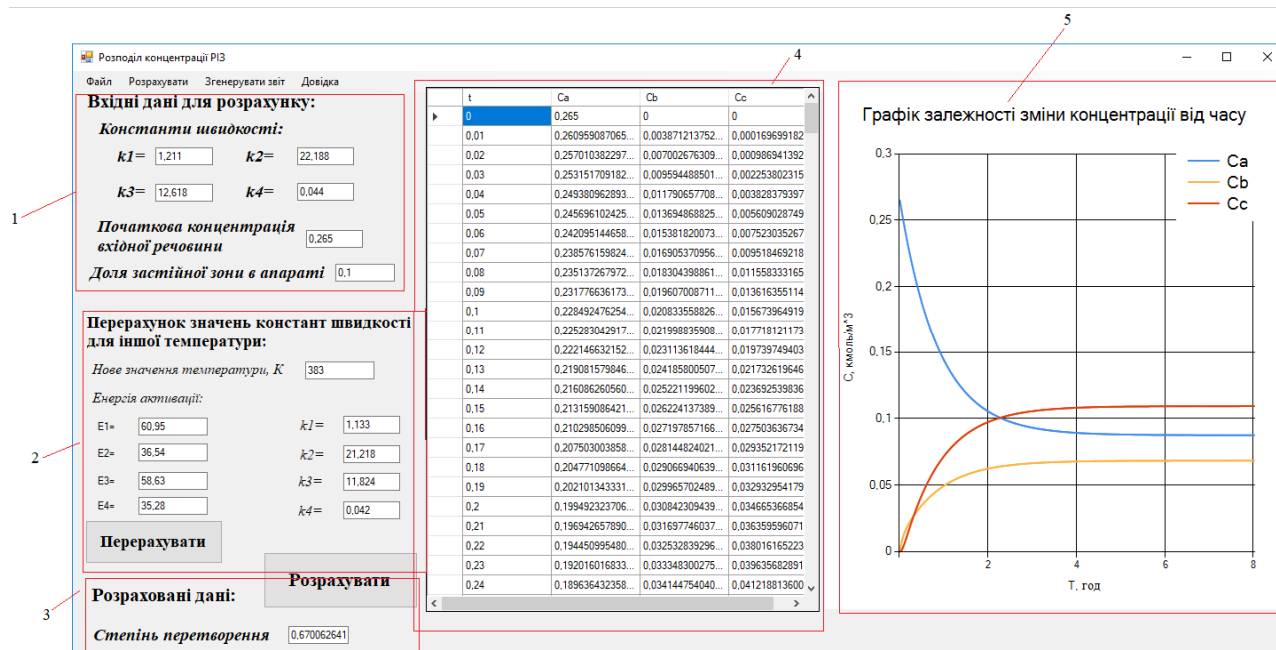


Рисунок 5.10 – Области введення-виведення даних, що присутні на формі розрахунку розподілу концентрації реагентів для РІЗ із застійною зоною

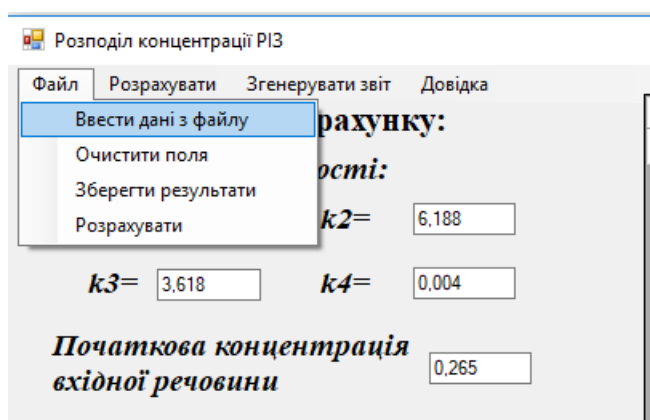


Рисунок 5.11 – Операція зчитування даних з файлу для РІЗ із застійною зоною

Натиснувши на кнопку «Розрахувати» в області 3 програма проводить обчислення та виводить результати розрахунків в наступному вигляді:

- графік залежності концентрації речовин залежно від часу перебування в реакторі (область 5);

- таблиця залежності зміни концентрації реагентів за часом проведення реакції (область 4);
- степінь перетворення (область 3).

Якщо необхідно зробити перерахунок констант швидкості для іншого значення температури для цього передбачена область 2. Для перерахунку користувачеві потрібно ввести значення нової температури для якої буде розраховуватись значення констант та енергію активації для даного типу реакції і натиснути на кнопку «Перерахувати». Програма проведе обчислення та виведе нові значення констант в цю ж область.

При необхідності розрахунку розподілу концентрації реагентів для РІВ натискаємо на відповідно кнопку на основній формі програмного комплексу (рисунок 5.4). Відкривається форма, яка при внесенні всіх необхідних вхідних даних проводить розрахунок та будує графік залежності зміни концентрації речовин по довжині апарату (рисунок 5.12).

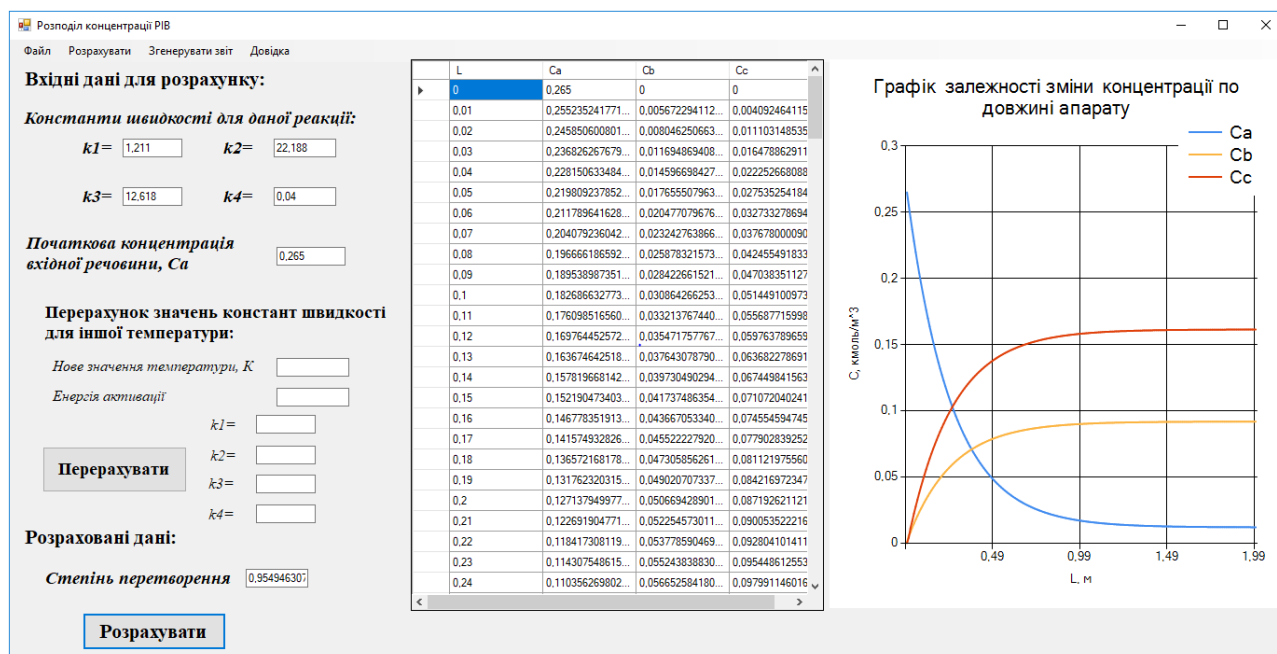


Рисунок 5.12 – Вирішення задачі з розподілом концентрації речовин по довжині апарату РІВ

Вхідними даними для розрахунку є константи швидкості та початкова концентрація речовин, що задається в області 1 (рисунк 5.13). Ввід констант швидкості можна реалізувати шляхом ручного введення або зчитати з файлу. Для цього потрібно натиснути на пункт меню «Файл» - «Вести дані з файлу» (рисунк 5.14). В результаті відкриється вікно, де користувач обирає з якого саме файлу буде зчитана інформація.

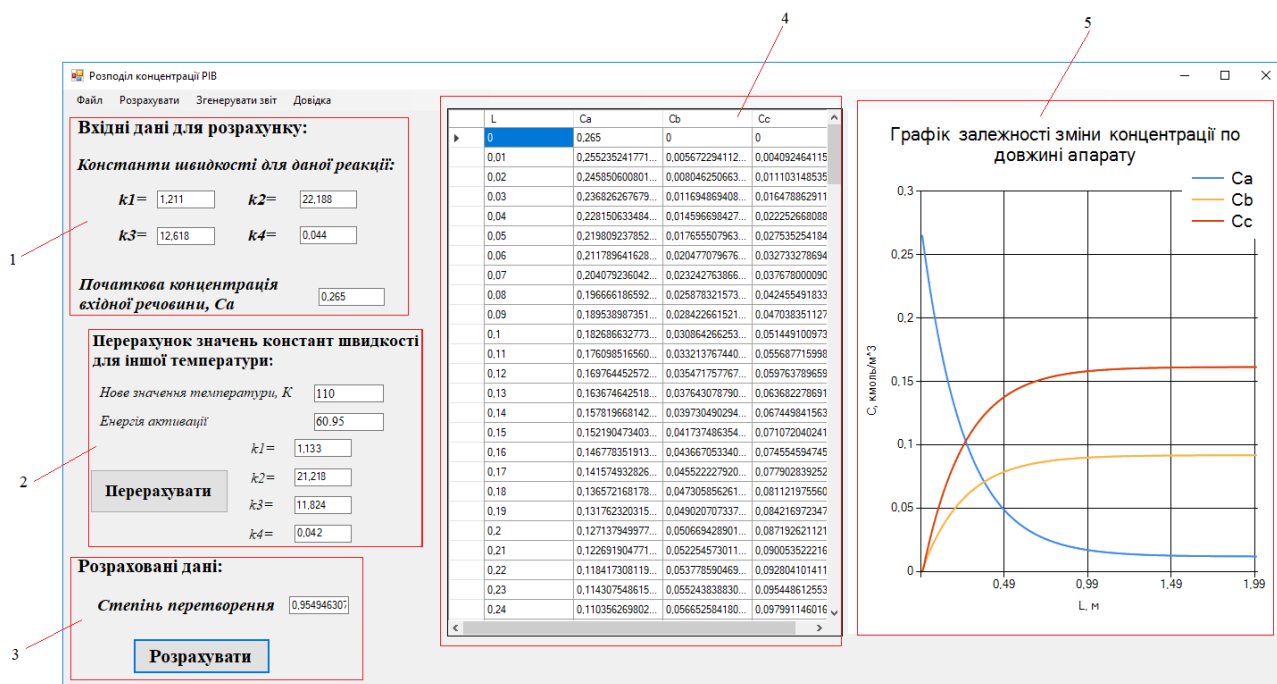


Рисунок 5.13 – Области введення-виведення даних, що присутні на формі розрахунку розподілу концентрації реагентів для РІВ

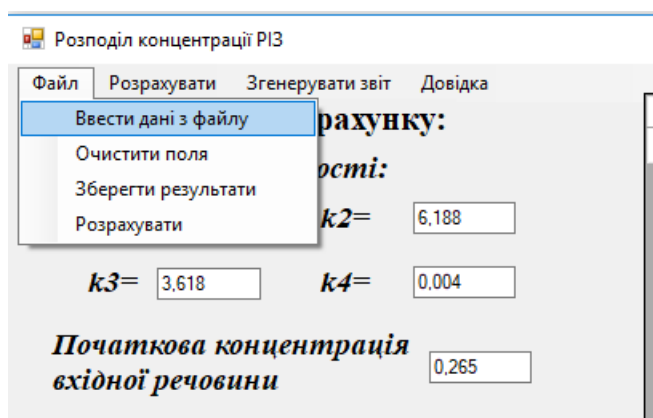


Рисунок 5.14 – Операція зчитування даних з файлу

Натиснувши на кнопку «Розрахувати» в області 3 програма проводить обчислення та виводить результати розрахунків в наступному вигляді:

- графік залежності концентрації речовин залежно від часу перебування в реакторі (область 5);
- таблиця залежності зміни концентрації реагентів за часом проведення реакції (область 4);
- степінь перетворення (область 3).

Якщо необхідно зробити перерахунок констант швидкості для іншого значення температури для цього передбачена область 2. Для перерахунку користувачеві потрібно ввести значення нової температури для якої буде розраховуватись значення констант та енергію активації для даного типу реакції і натиснути на кнопку «Перерахувати». Програма проведе обчислення та виведе нові значення констант в цю ж область.

Наступна задача, яку вирішує даний програмний комплекс, це розрахунок основних конструкційних параметрів реактора та підбір типового обладнання для проведення процесу синтезу відштовхуючись від розрахованих параметрів. Для підбору типового реактора змішування користувачеві необхідно натиснути на кнопку «Перевірочний розрахунок для реактора РІЗ» на основній формі програми (рисунок 5.4). Відкриється форма для розрахунку (рисунок 5.15).

Підбір типового обладнання РІЗ

Файл Розрахувати Згенерувати звіт Підбір типового обладнання Довідка

Вхідні дані для розрахунку:

Продуктивність, мЗ/добу

Густина вхідної реакційної суміші, кг/мЗ

Густина твердої фази (каталізатор порошкоподібний), кг/мЗ

Концентрація речовини на вході

Концентрація на виході

Степінь перетворення

Час проведення реакції, год

Концентрація суспензії в масових долях, %

В'язкість рідини, Па*с

Температура суспензії, ОС

Кількість змін роботи виробництва

Кількість робочих годин у зміні

Кількість запланованих апаратів

Коефіцієнт заповнення апарату

Розрахувати

Розраховані значення:

Число операцій, що може бути проведено в одному апараті

Розрахований об'єм одного апарату, мЗ

Необхідний об'єм одного апарату, мЗ

Діаметр перемішувача, м

Оптимальне число обертів змішувача, об/с

Підібрати реактор серед типового обладнання

Умовне позначення реактора

Площа поверхні теплообміну, м2

Тип двигуна

Об'єм реактора, мЗ

Діаметр валу, мм

Тип мішалки

Частота обертів, об/с

Рисунок 5.15 – Перевірочний розрахунок для реактора РІЗ

Для початку роботи необхідно ввести початкові дані на форму розрахунку в області 1 (рисунок 5.16). Після заповнення всіх полів натисніть на кнопку «Розрахувати». Програма проведе обчислення та виведе розраховані конструктивні параметри на форму в області 2. Для підбору типового обладнання натисніть на кнопку «Підібрати реактор серед типового обладнання», що розташовано під областю 2. Отримавши дану команду програма звернеться до бази даних, яка наповнена інформацією про існуюче типове обладнання, яке підходить для органічного синтезу ефірів з використанням порошкоподібного каталізатору та проведе пошук по внесеним даним. Підібравши реактор, який максимально відповідає вимогам, програма виведе основні параметри обраного реактора на форму в області 3.

Підбір типового обладнання РІЗ

Файл Розрахувати Згенерувати звіт Підбір типового обладнання Довідка

Вхідні дані для розрахунку:

Продуктивність, м³/добу

Густина вхідної реакційної суміші, кг/м³

Густина твердої фази (каталізатор порошкоподібний), кг/м³

Концентрація речовини на вході

Концентрація на виході

Степінь перетворення

Час проведення реакції, год

Концентрація суспензії в масових долях, %

В'язкість рідини, Па*с

Температура суспензії, ОС

Кількість змін роботи виробництва

Кількість робочих годин у зміні

Кількість запланованих апаратів

Коефіцієнт заповнення апарату

Розрахувати

Розраховані значення:

Число операцій, що може бути проведено в одному апараті

Розрахований об'єм одного апарату, м³

Необхідний об'єм одного апарату, м³

Діаметр перемішувача, м

Оптимальне число обертів змішувача, об/с

Підібрати реактор серед типового обладнання

Умовне позначення реактора

СЕРІЯ 1.6-2-12-01

Площа поверхні теплообміну, м²

Діаметр валу, мм

Тип двигуна

Тип мішалки

Частота обертів, об/с

Рисунок 5.16 – Області введення-виведення даних, що присутні на формі перевірного розрахунку для реактора РІЗ

У разі необхідності оформлення звіту з описом обраного реактора потрібно натиснути на пункт меню «Згенерувати звіт». Програма створить файл Word з характеристиками обраного реактора та контактами виробника (рисунок 5.17). Даний звіт можна зберегти, як звичайний документ в будь-яке обране місце.

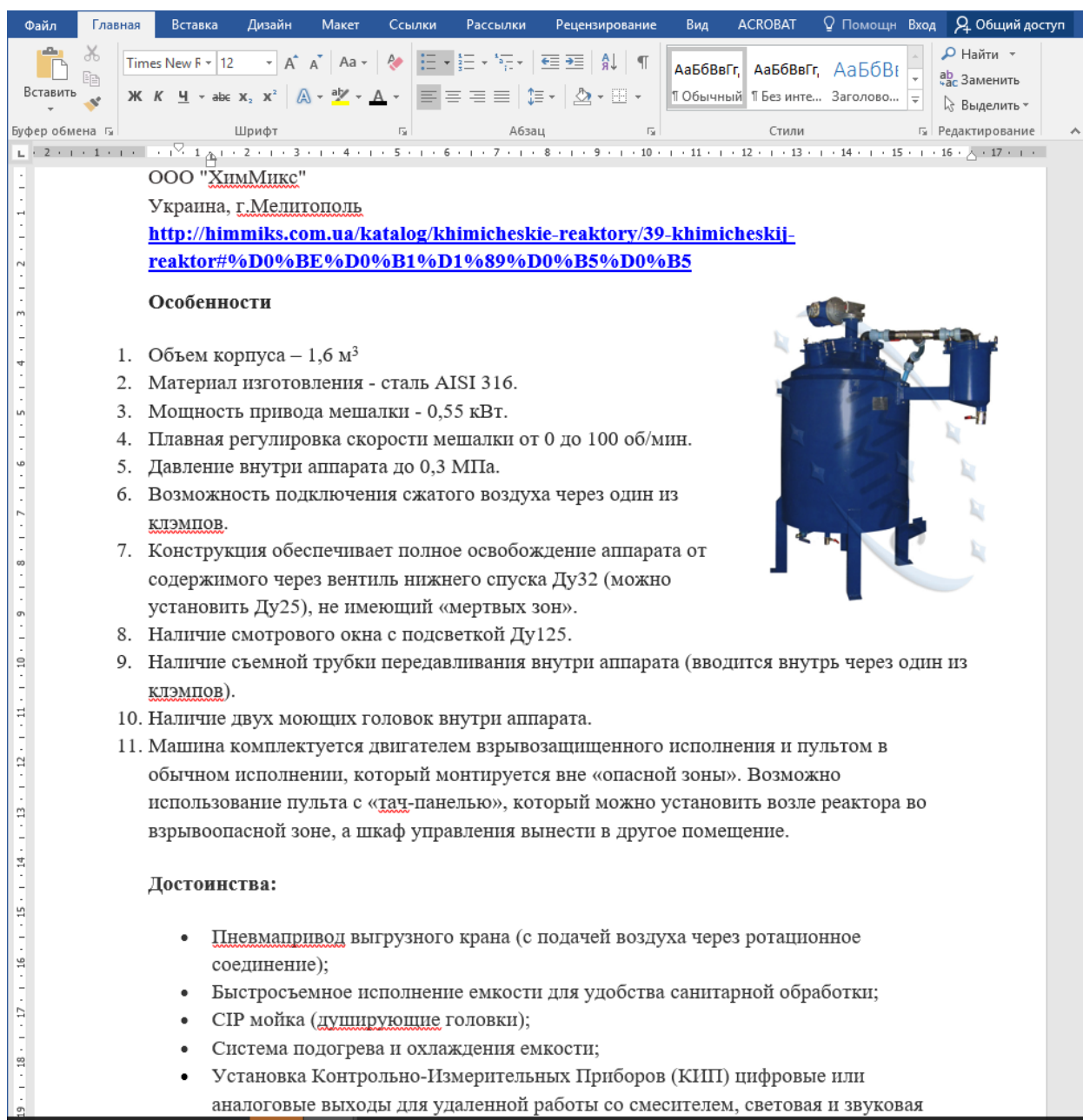


Рисунок 5.17 – Звіт згенерований програмою з обраним реактором РІЗ

Всі вище перераховані дії можливо виконати також з використанням панелі меню у верхній частині даної форми.

Для підбору типового реактора витіснення користувачеві необхідно натиснути на кнопку «Перевірочний розрахунок для реактора РІВ» на основній формі програми (рисунок 5.4). Відкриється форма для розрахунку (рисунок 5.18).

Підбір типового обладнання РІВ

Файл Розрахувати Згенерувати звіт Підбір типового обладнання Довідка

Вхідні дані для розрахунку

Продуктивність за добу, м³/доба: 360

Початкова концентрація вхідної речовини: 0.260

Кінцева концентрація вихідної речовини: 0.01

Температура суміші, К: 368

Час протікання реакції, год: 4

Густина реакційної суміші, кг/м³: 1092

Коефіцієнт теплопровідності реакційної суміші: 0.25

Пористість шару каталізатора, %: 65

Коефіцієнт запасу для зниження активності каталізатора: 0.1

Розраховані значання

Робочий об'єм апарату, м³: 0.21

Внутрішній діаметр трубок, мм: 26.82

Висота апарату, м: 2.00

Кількість труб в апараті: 187.19

Площа поверхні теплообміну в апараті, м²: 41.93

Степінь перетворення: 0.96

Лінійна швидкість реакційної суміші, м/с: 0.25

Розрахувати

Підібрати реактор серед типового обладнання

Діаметр труб, мм: 0.25

Діаметр кожуха, мм: 600.00

Кількість труб: 196.00

Висота реактора, м: 2.00

Рисунок 5.18 – Перевірочний розрахунок для реактора РІВ

Для початку роботи необхідно ввести початкові дані на форму розрахунку в області 1 (рисунок 5.19). Після заповнення всіх полів натисніть на кнопку «Розрахувати». Програма проведе обчислення та виведе розраховані конструктивні параметри на форму в області 2. Для підбору типового обладнання натисніть на кнопку «Підібрати реактор серед типового обладнання», що розташовано під областю 2. Отримавши дану команду програма звернеться до бази даних, яка наповнена інформацією про існуюче типове обладнання, яке підходить для органічного синтезу ефірів з використанням порошкоподібного каталізатору та проведе пошук по внесеним даним. Підібравши реактор, який максимально відповідає вимогам, програма виведе основні параметри обраного реактора на форму в області 3.

Підбір типового обладнання РІВ

Файл Розрахувати Згенерувати звіт Підбір типового обладнання Довідка

Вхідні дані для розрахунку

Продуктивність за добу, м3/доба 360

Початкова концентрація вхідної речовини 0.260

Кінцева концентрація вихідної речовини 0.01

Температура суміші, К 368

Температура теплоносія, Т 283

Час протікання реакції, год 4

Густина реакційної суміші, кг/м3 1092

Коефіцієнт теплопровідності реакційної суміші 0.26

Тепловий ефект реакції -1064

Пористість шару каталізатора, % 65

Коефіцієнт запасу для зниження активності каталізатора 0.1

Розраховані значання

Робочий об'єм апарату, м3 0.21

Внутрішній діаметр трубок, мм 26.82

Висота апарату, м 2.00

Кількість труб в апараті 187.19

Площа поверхні теплообміну в апараті, м2 41.93

Степінь перетворення 0.96

Лінійна швидкість реакційної суміші, м/с 0.25

Підібрати реактор серед типового обладнання

Діаметр труб, мм 0.25 Кількість труб 196.00

Діаметр кожуха, мм 600.00 Висота реактора, м 2.00

Розрахувати

Рисунок 5.19 – Області введення-виведення даних, що присутні на формі перевірного розрахунку для реактора РІВ

У разі необхідності оформлення звіту з описом обраного реактора потрібно натиснути на пункт меню «Згенерувати звіт». Програма створить файл Word з характеристиками обраного реактора та контактами виробника (рисунок 5.20). Даний звіт можна зберегти, як звичайний документ в будь-яке обране місце.

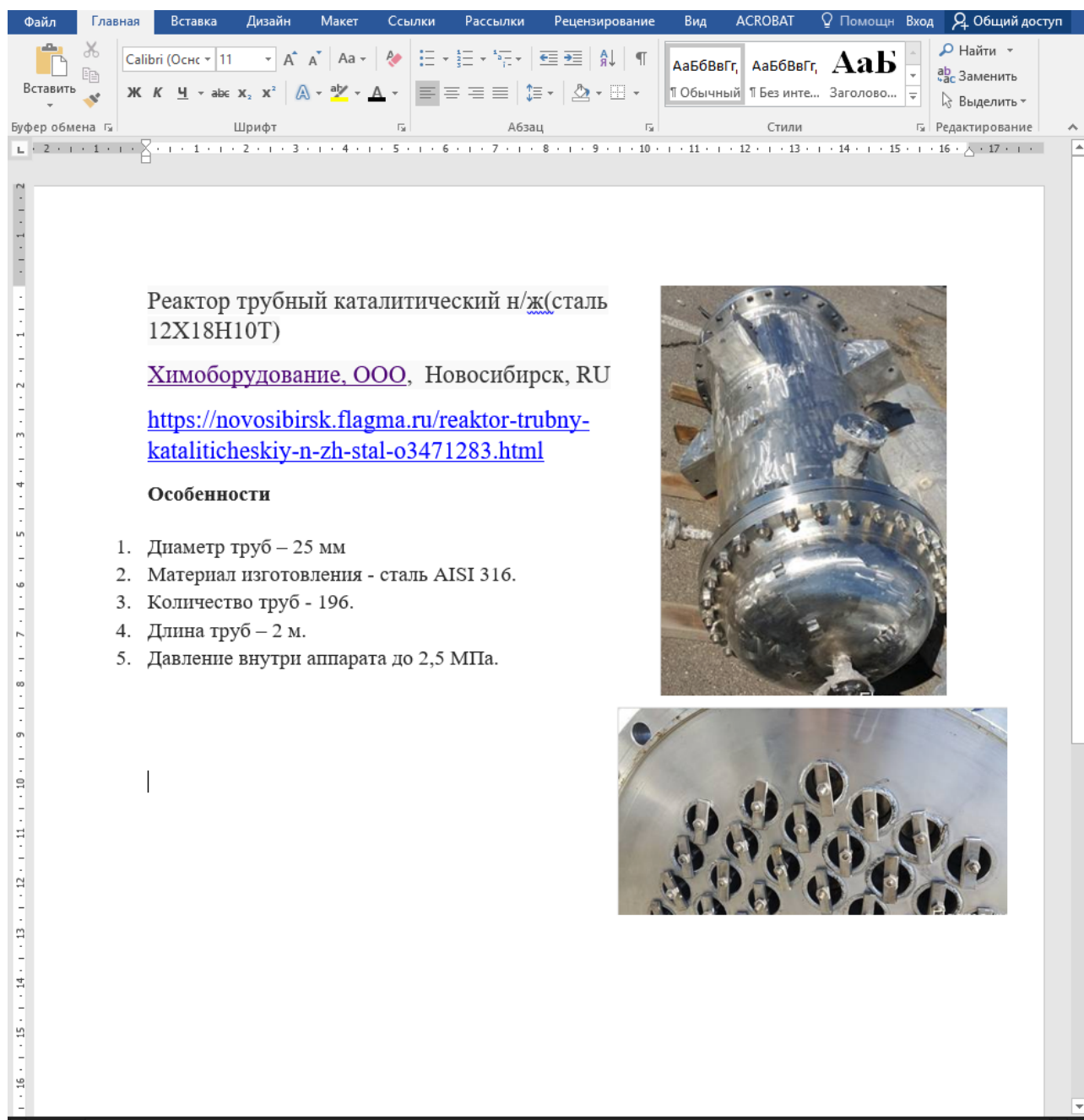


Рисунок 5.20 – Звіт згенерований програмою з обраним реактором РІВ

Всі вище перераховані дії можливо виконати також з використанням панелі меню у верхній частині даної форми.

ВИСНОВКИ

Таким чином, в магістерській дисертації було отримано наступні результати:

1) Досліджено особливості кінетики процесів органічного синтезу ефірів, зокрема, отримання метилпропилового ефіру за механізмом Меєрвейна-Понндорфа-Верлея. Проаналізовано особливості застосування цеолітів, як каталізаторів.

2) На базі Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України було проведено експериментальні дослідження по відновленню анісового альдегіду. За отриманими результатами була побудована кінетична модель процесу та проведена параметрична ідентифікація. В результаті було отримано значення констант швидкості для даної реакції ($k_1 = 1,211$, $k_2 = 22,188$, $k_3 = 12,618$, $k_4 = 0,044$). Отримана кінетична модель була перевірена на адекватність та встановлено, що модель для каталізатора AIZrBEA16SD9 є не адекватною.

3) Проведено математичне моделювання процесу відновлення анісового альдегіду та складена математична модель реактора ідеального змішування. Результатом розв'язання даної моделі є степінь перетворення ($x = 0,79$) та кінцеві концентрації реагентів ($C_{Ак} = 0,004$ кмоль/м³ – анісовий альдегід, $C_{Ск} = 0,126$ кмоль/м³ – ефір, $C_{Вк} = 0,073$ кмоль/м³ - анісовий спирт).

4) Складена математична модель процесу для ізотермічного реактора ідеального змішування безперервної дії із урахуванням утворення застійної зони. Результатом проведених досліджень є визначені характеристики процесу такі, як: концентрація анісового альдегіду на виході із апарату (0,054 кмоль/м³), концентрація анісового спирту на виході із апарату (0,083 кмоль/м³), концентрація ефіру на виході із апарату (0,137 кмоль/м³), степінь перетворення речовини (0,67). За отриманими результатами впливу долі застійної зони в апараті на хід протікання реакції було визначено: об'єм застійної зони в реакторі,

час перебування речовини в застійній зоні та об'ємну швидкість потоку, який направляється до застійної зони. На основі проведених досліджень зроблено висновок про необхідні конструктивні параметри реактора для проведення даного процесу в промислових масштабах.

5) Складено математичну модель реактора ідеального витіснення. Результатом розв'язання даної моделі є степінь перетворення ($x = 0,79$) та кінцеві концентрації реагентів ($C_{Ak} = 0,003$ кмоль/м³ – анісовий альдегід, $C_{Ck} = 0,166$ кмоль/м³ – ефір, $C_{Bk} = 0,09$ кмоль/м³ - анісовий спирт).

6) Проведено аналіз впливу температурного режиму на хід протікання реакції та прийнято, що необхідною умовою для ефективного проведення реакції є підтримка температури 95°C.

7) Розроблена автоматизована система моделювання реакторів для процесів органічного синтезу ефірів та проведена її верифікація. Результатами верифікації є графік порівняння розподілу концентрації речовин еталонного прикладу та розрахованих значень з використанням програмного комплексу. Даний графік свідчить, що програмний комплекс працює коректно.

8) За результатами проведення комп'ютерного моделювання реакції відновлення анісового альдегіду було проведено перевірочний розрахунок типового обладнання для проведення даного процесу та обрано два реактора (реактор змішування СЄрн1,6-12-01 та трубний реактор 12X18H10T) для оптимального проведення даної реакції на виробничому рівні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sheldon R.A. Green Chemistry and Catalysis [Text] / R.A. Sheldon – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. – 415 с.
2. Стромберг А.Г. Физическая химия: Учебник для хим. спец. вузов [Текст] / Стромберг А.Г., Семченко Д.П. – под ред. А.Г. Стромберга – 3-е изд., исп. и доп. – М.: Высшая школа, 1999. – 527с.
3. Серрей А. Именные реакции в органической химии: Справочник по органическим реакциям [Текст] / под ред. Н.С. Вульфсона. - М.: ГХИ, 1962. - 300 с.
4. Chuah G.K. Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction over Heterogeneous Catalysts Water Resistant / G.K. Chuah, S. Jaenicke, Y.Z. Zhu, S.H. Liu // Current Organic Chemistry – 2006 - №10 –pp. 1639-1654.
5. Corma A. Catalytically Active Nb and Ta Isolated Lewis Acid Sites, Homogeneously Distributed by Direct Synthesis in a Beta Zeolite / A. Corma, F. X. Llabre's i Xamena, C. Prestipino, M. Renzand, S.Valencia // The Journal of Physical Chemistry C – 2009 - №113 – pp.11306–11315.
6. Shabtai J. A molecular View of heterogeneous catalysis, proceedings of the first Francqui Colloquim, 19 – 20 February / J. Shabtai, Lazar and E. Biron // Brussel – 1984 - №27 – p. 35
7. Maria J. Climent Mono- and Multisite Solid Catalysts in Cascade Reactions for Chemical Process Intensification / J. Maria Climent, Avelino Corma, Sara Iborra // ChemSusChem 2009 – 2. – p. 500 – 506.
8. Huang M. A molecular View of heterogeneous catalysis, proceedings of the first Francqui Colloquim, 19 – 20 February / M. Huang, P.A. Zielinski, J. Moulod and S. Kaliaguine // Brussels – 1994 - №118 – p. 33.
9. Creighton E.J. Stereoselective Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalysed by zeolite BEA / E.J. Creighton, S.D. Ganeshie, R.S. Downing, H. van Bekkum. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 1997. – p.457-472.

10. Creighton E.J. Stereoselective Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalysed by zeolite BEA / E.J. Creighton, S.D. Ganeshie, R.S. Downing, H. van Bekkum. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1997. – p.457-472.
11. Moliner M. Multipore Zeolites: Synthesis and Catalytic Applications / Moliner M., Martínez C., Corma A. // *Angewandte Chemie International Edition* – 2015 - №54 – pp. 3560-3566.
12. Koreniuk A. Supported zirconium-based continuous-flow microreactor for effective Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of cyclohexanone / A. Koreniuk, K. Maresz, J. Mrowiec-Białoń // *Elsevier B.V. Catalysis Communications* – 2015 - №64 – pp.48–51.
13. Фізична та колоїдна хімія: Навч. пос. [Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тищенко В.М., Берегова О.М] – К.: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.
14. Corma A. A General Method for the Preparation of Ethers Using Water-Resistant Solid Lewis Acids / A. Corma, M. Renz // *Weinheim Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007 - №46 - pp. 298 –300.
15. Sanchidrián C. Jim Tin-containing hydrotalcite-like compounds as catalysts for the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction / C. Jim. Sanchidrián, J. Raf. Ruiz - *Applied Catalysis A* – 2014 - №469 – pp.367-372.
16. Luo Y. Synthesis and Catalytic Activity of Sn-MFI Nanosheets for the Baeyer–Villiger Oxidation of Cyclic Ketones / Luo Y., Bui L., Gunther W.R., Min E., Román-Leshkov Y. // *ACS Catalysis* – 2012 - №2 – pp. 2695 - 2698.
17. Boronat M. Determination of the catalytically active oxidation Lewis acid sites in Sn-beta zeolites, and their optimisation by the combination of theoretical and experimental studies / Concepcion P., Corma A., Renz M., Valencia S. // *Journal of Catalysis* – 2005 -№ 234 – pp. 111-118.
18. Kang Z. A rapid synthesis route for Sn-Beta zeolites by steam-assisted conversion and their catalytic performance in Baeyer–Villiger oxidation / Z. Kang, X. Zhang, H. Liu, J. Qiu, K.L. Yeung // *Chemical Engineering Journal* – 2013 - №218 – pp. 425-430.

19. Boronat M. Mechanism of the Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO) Redox Equilibrium on Sn- and Zr-Beta Zeolite Catalysts / M. Boronat, A. Corma, M. Renz // The Journal of Physical Chemistry B – 2006 - №110 (42) – p. 21168.
20. Climent M.J. Heterogeneous Catalysis for Tandem Reactions / M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M.J. Sabater // ACS Catalysis -2014 - №4 – p.870.
21. Climent M.J. Mono- and Multisite Solid Catalysts in Cascade Reactions for Chemical Process Intensification / M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra // ChemSusChem – 2009 - №2 – pp. 500.
22. G. K. Chuah Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction over Heterogeneous Catalysts / G. K. Chuah, S. Jaenicke, Y.Z. Zhu and S. H. Liu. – Current Organic Chemistry, 2006.
23. Григорьева Н.Г., Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Балаев А.В., Губайдуллин И.М., Хазипова А.Н., Галяутдинова Р.Р. Разработка кинетической модели димеризации α -метилстирола на цеолите типа у // Химическая промышленность. 2004. № 9. С. 31.
24. Свойства органических соединений: Справочник / під ред. А. А. Потехина. - Л.: Химия, 1984. - 520 с.
25. Войткевич С.А. 865 душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии [Текст] / С.А. Войткевич - М.: Пищевая промышленность, 1994.
26. Сайт о химии [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://goo.gl/cKn1WZ> (дата звернення 10.06.2017). - Назва з екрану.
27. Магнитные мешалки с подогревом: Руководство по эксплуатации [Текст] - DAIHAN Scientific Co., Ltd, 2010 – 16 с.
28. Научно-производственная фирма «Аналитика» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.analytica.com.ua/kristLux_4000M.htm (дата звернення 02.06.2017). - Назва з екрану.

29. Царева З.М. Теоретические основы химической технологии: учеб. пособие – З.М. Царева, Е.И. Орлова. – К.: Вища школа. главн. изд-во. 1986. – 271 с.
30. Проверка адекватности модели [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://studopedia.org/9-123297.html> (дата звернення 02.06.2017). - Назва з екрану.
31. Типи реакторів [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.him-apparat.ru/dinamys.php> (дата звернення 02.06.2017). - Назва з екрану.
32. Бондарь А. Г Математическое моделирование в химической технологии. [Текст] / Бондарь А. Г. Учебное пособие для вузов. – К. : Высшая школа, 1973. – 280с.
33. Безносик Ю.О., Бойко Т.В., Скорецька І.І., Ващук Д.В. Моделювання кінетики процесу відновлення альдегідів та кетонів: матеріали ІХ Міжнар. заочної наук.-практ. конф. «Развитие науки в ХХІ веке», [Харків, 30 грудня 2015 р.]. – Д. : Научно-информационный центр «Знание», 2015. –110-114с.
34. Брановицька С.В. Обчислювальна математика та програмування: Обчислювальна математика в хімії і хімічній технології: Підручник. [Текст] / С.В. Брановицька, Р.Б. Медведєв, Ю.Я. Фіалков - К.: ІВЦ Видавництво «Політехніка», 2004. – 220с.
35. ХімМікс [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://himmiks.com.ua/katalog/khimicheskie-reaktory/39-khimicheskij-reaktor> (дата звернення 06.03.2018). - Назва з екрану.

ДОДАТОК А

ВИХІДНІ ДАНІ

	0	1	2	3
0	0	0.235	0	0
1	0.5	0.195	$1.252 \cdot 10^{-5}$	0.04
2	1	0.174	$1.292 \cdot 10^{-5}$	0.061
3	2	0.13	$1.332 \cdot 10^{-5}$	0.105
4	3	0.105	$1.372 \cdot 10^{-5}$	0.13
5	4	0.09	$1.645 \cdot 10^{-5}$	0.145
6	6	0.055	$1.944 \cdot 10^{-5}$	0.18
7	9	0.04	$2.045 \cdot 10^{-5}$	0.195
8	10	0.035	$2.164 \cdot 10^{-5}$	0.2
9	12	0.028	$2.249 \cdot 10^{-5}$	0.207
10	15	0.025	$2.281 \cdot 10^{-5}$	0.21
11	18	0.024	$2.294 \cdot 10^{-5}$	0.211
12	21	0.024	$2.298 \cdot 10^{-5}$	0.211
13	24	0.023	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.212
14	27	0.023	$2.301 \cdot 10^{-5}$	0.212
15	30	0.023	$2.301 \cdot 10^{-5}$	0.212

$t := \text{Data}^{(0)}$ $Ca := \text{Data}^{(1)}$ $Cb := \text{Data}^{(2)}$ $Cc := \text{Data}^{(3)}$
 $te := \text{Data}^{(0)}$ $Ae := Ca$ $Be := Cb$ $Ce := Cc$
 $A_0 := Ca_0$ $B_0 := Cb_0$ $C_0 := Cc_0$
 $Ca_0 := 0.235$ $Cb_0 := 0.01$ $Cc_0 := 0.01$

Зчитування даних

Присвоєння даних

Початкові умови

$\text{value}(f, t) := f(t) \rightarrow$
 $\begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \\ k_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0.1 \\ 0.1 \end{pmatrix}$

Початкове наближення констант

$S(k_1, k_2, k_3, k_4) := \text{Odesolve} \left(\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix}, t, \max(te), 1000 \right)$

Given

$\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} \leftarrow S(k_1, k_2, k_3, k_4) = \text{augment}(Ae, Be, Ce)$
 $\text{augment}(\text{value}(A, te), \text{value}(B, te), \text{value}(C, te))$

$\begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \\ k_4 \end{pmatrix} := \text{Minerr}(k_1, k_2, k_3, k_4) \quad \begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \\ k_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.211 \\ 22.188 \\ 69.618 \\ 0.044 \end{pmatrix}$

$\text{ERR}^2 = 3.82 \times 10^{-4}$ $F := \sum (Ca - Ae)^2 = 0$

Given

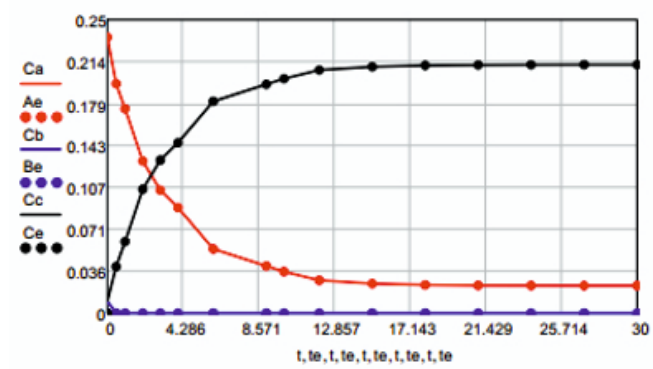
$$A'(t) = -k_1 \cdot A(t) + k_3 \cdot B(t)$$

$$B'(t) = k_1 \cdot A(t) - k_2 \cdot B(t) - k_3 \cdot B(t) + k_4 \cdot C(t)$$

$$C'(t) = k_2 \cdot B(t) - k_4 \cdot C(t)$$

$$A(0) = A_0 \quad B(0) = B_0 \quad C(0) = C_0$$

Кінетична модель процесу



PIB

$$\text{Cnip} := \begin{pmatrix} 0.235 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} k1 := 1.211 \\ k2 := 22.188 \\ k3 := 12.618 \\ k4 := 0.044 \end{array} \quad u := 0.25$$

$$D(t, \text{Cnip}) := \begin{pmatrix} \frac{-k1 \cdot \text{Cnip}_0 + k4 \cdot \text{Cnip}_1}{u} \\ \frac{k1 \cdot \text{Cnip}_0 - k2 \cdot \text{Cnip}_1 + k3 \cdot \text{Cnip}_2 - k4 \cdot \text{Cnip}_1}{u} \\ \frac{k2 \cdot \text{Cnip}_1 - k3 \cdot \text{Cnip}_2}{u} \end{pmatrix}$$

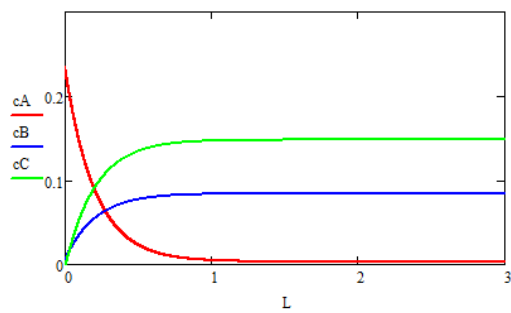
$$Z := \text{rkfixed}(\text{Cnip}, 0, 3, 10000, D)$$

$$L := Z^{(0)}$$

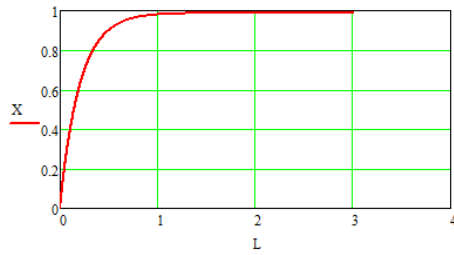
$$cA := Z^{(1)}$$

$$cB := Z^{(2)}$$

$$cC := Z^{(3)}$$



$$X := \frac{\text{Cnip}_0 - cA}{\text{Cnip}_0} \quad Xc := \frac{\text{Cnip}_0 - cA_{10000}}{\text{Cnip}_0} \quad Xc = 0.987$$



PI3-3

$$\begin{aligned}
 i &:= 1..500 & \underline{T} &:= 4 & V_r &:= 1 & k1 &:= 1.211 \\
 \Delta t &:= 0.01 & & & \underline{V} &:= 0.25 & k2 &:= 22.188 \\
 t_0 &:= 0 & \beta &:= 0.1 & \tau &:= \frac{V_r}{V} = 4 & k3 &:= 12.618 \\
 & & & & & & k4 &:= 0.0044 \\
 Ca_v &:= 0.265 & Ca_0 &:= 0.265 & & & & \\
 Cb_v &:= 0 & Cb_0 &:= 0 & & & & \\
 Cc_v &:= 0 & Cc_0 &:= 0 & & & & \\
 & & & & & & & \\
 Caz_v &:= 0.265 & Caz_0 &:= 0.265 & & & & \\
 Cbz_v &:= 0 & Cbz_0 &:= 0 & & & & \\
 Ccz_v &:= 0 & Ccz_0 &:= 0 & & & &
 \end{aligned}$$

$$FCa(Ca, Cb, Cc) := -k1 \cdot Ca + k4 \cdot Cb$$

$$FCb(Ca, Cb, Cc) := k1 \cdot Ca - k2 \cdot Cb + k3 \cdot Cc - k4 \cdot Cb$$

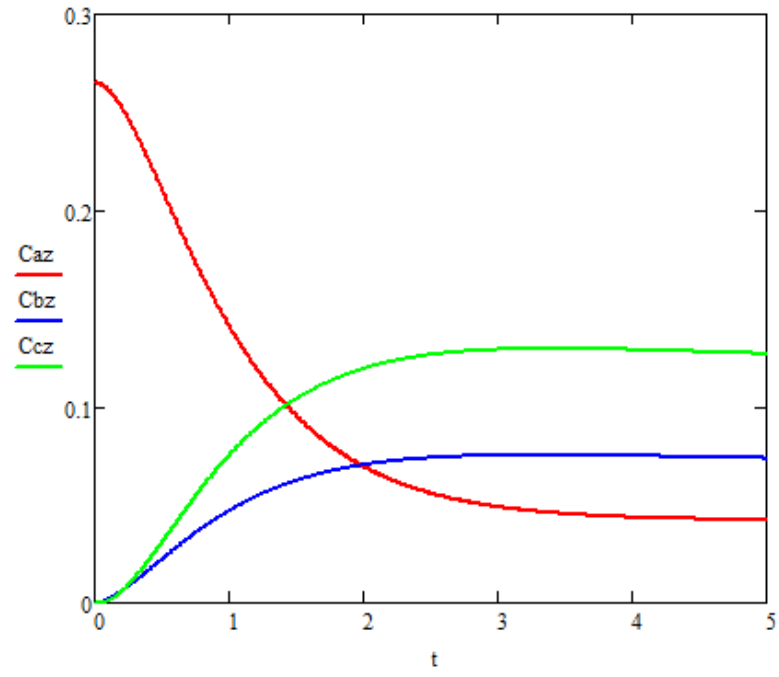
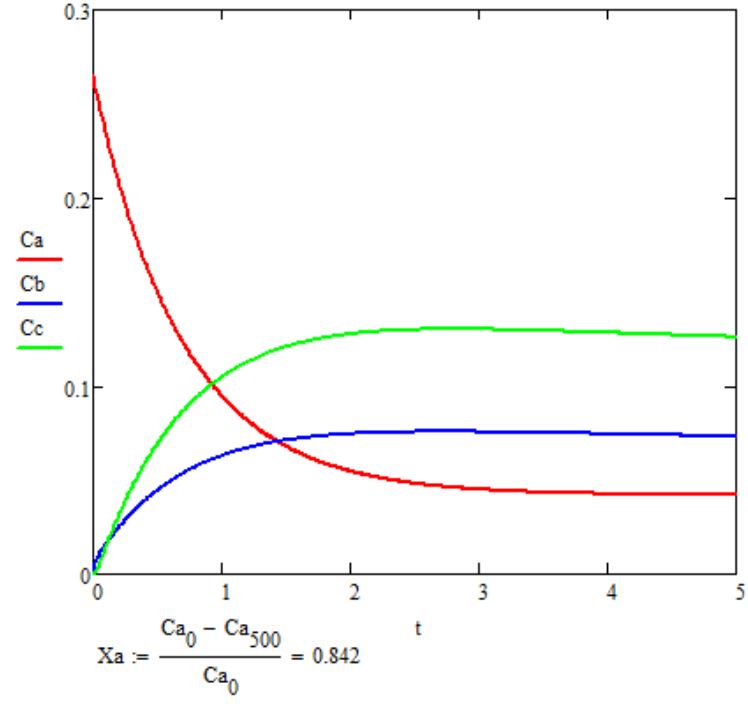
$$FCc(Ca, Cb, Cc) := k2 \cdot Cb - k3 \cdot Cc$$

$$\tau_z := \beta \cdot T$$

$$\tau_p := [1 + (1 + \beta) \cdot \beta] \cdot T$$

$$\begin{pmatrix} t_i \\ Ca_i \\ Cb_i \\ Cc_i \\ Caz_i \\ Cbz_i \\ Ccz_i \end{pmatrix} := \begin{bmatrix} t_{i-1} + \Delta t \\ Ca_{i-1} + \Delta t \cdot \left[\frac{1}{\tau_p} [Ca_v - (1 + \beta)Ca_{i-1} + \beta \cdot Caz_{i-1}] + FCa(Ca_{i-1}, Cb_{i-1}, Cc_{i-1}) \right] \\ Cb_{i-1} + \Delta t \cdot \left[\frac{1}{\tau_p} [Cb_v - [(1 + \beta)Cb_{i-1} + \beta \cdot Cbz_{i-1}]] + FCb(Ca_{i-1}, Cb_{i-1}, Cc_{i-1}) \right] \\ Cc_{i-1} + \Delta t \cdot \left[\frac{1}{\tau_p} [Cc_v - [(1 + \beta)Cc_{i-1} + \beta \cdot Ccz_{i-1}]] + FCc(Ca_{i-1}, Cb_{i-1}, Cc_{i-1}) \right] \\ Caz_{i-1} + \Delta t \cdot \left[\frac{1}{\tau_z} (Ca_{i-1} - Caz_{i-1}) \right] \\ Cbz_{i-1} + \Delta t \cdot \left[\frac{1}{\tau_z} (Cb_{i-1} - Cbz_{i-1}) \right] \\ Ccz_{i-1} + \Delta t \cdot \left[\frac{1}{\tau_z} (Cc_{i-1} - Ccz_{i-1}) \right] \end{bmatrix}$$

$$\Delta_i := |FCa(Ca_i, Cb_i, Cc_i)|$$



ДОДАТОК Б

```

#pragma once
#include "MyForm1.h"
#include "MyForm2.h"
namespace Project1 {

    using namespace System;
    using namespace System::ComponentModel;
    using namespace System::Collections;
    using namespace System::Windows::Forms;
    using namespace System::Data;
    using namespace System::Drawing;

    /// <summary>
    /// Сводка для MyForm
    /// </summary>
    public ref class MyForm : public System::Windows::Forms::Form
    {
    public:
        MyForm(void)
        {
            InitializeComponent();
            //
            //TODO: добавьте код конструктора
            //
        }

    protected:
        /// <summary>
        /// Освободить все используемые ресурсы.
        /// </summary>
        ~MyForm()
        {
            if (components)
            {
                delete components;
            }
        }
        private: System::Windows::Forms::Button^ button1;
        private: System::Windows::Forms::Label^ label1;
        private: System::Windows::Forms::Label^ label2;
        private: System::Windows::Forms::Label^ label3;
        private: System::Windows::Forms::Button^ button2;
    protected:

    private:
        /// <summary>
        /// Обязательная переменная конструктора.
        /// </summary>
        System::ComponentModel::Container^ components;

#pragma region Windows Form Designer generated code
        /// <summary>
        /// Требуемый метод для поддержки конструктора — не изменяйте
        /// содержимое этого метода с помощью редактора кода.
        /// </summary>
        void InitializeComponent(void)

```

```

{
    this->button1 = (gcnew System::Windows::Forms::Button());
    this->label1 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
    this->label2 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
    this->label3 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
    this->button2 = (gcnew System::Windows::Forms::Button());
    this->SuspendLayout();
    //
    // button1
    //
    this->button1->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman", 14.25F,
System::Drawing::FontStyle::Bold, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
        static_cast<System::Byte>(204)));
    this->button1->Location = System::Drawing::Point(570, 281);
    this->button1->Name = L"button1";
    this->button1->Size = System::Drawing::Size(150, 62);
    this->button1->TabIndex = 0;
    this->button1->Text = L"Почати роботу з програмою";
    this->button1->UseVisualStyleBackColor = true;
    this->button1->Click += gcnew System::EventHandler(this, &MyForm::button1_Click);
    //
    // label1
    //
    this->label1->AutoSize = true;
    this->label1->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman", 21.75F,
System::Drawing::FontStyle::Bold, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
        static_cast<System::Byte>(204)));
    this->label1->Location = System::Drawing::Point(97, 9);
    this->label1->Name = L"label1";
    this->label1->Size = System::Drawing::Size(635, 64);
    this->label1->TabIndex = 1;
    this->label1->Text = L"Національний Технічний Університет України \r\n
\"Київський Політехнічний Інсти
        L"тут\"";
    //
    // label2
    //
    this->label2->AutoSize = true;
    this->label2->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman", 18,
static_cast<System::Drawing::FontStyle>((System::Drawing::FontStyle::Bold | System::Drawing::FontStyle::Italic)),
        System::Drawing::GraphicsUnit::Point, static_cast<System::Byte>(204)));
    this->label2->Location = System::Drawing::Point(111, 91);
    this->label2->Name = L"label2";
    this->label2->Size = System::Drawing::Size(574, 28);
    this->label2->TabIndex = 2;
    this->label2->Text = L"Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів";
    //
    // label3
    //
    this->label3->AutoSize = true;
    this->label3->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman", 20.25F,
System::Drawing::FontStyle::Bold, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
        static_cast<System::Byte>(204)));
    this->label3->Location = System::Drawing::Point(76, 164);
    this->label3->Name = L"label3";
    this->label3->Size = System::Drawing::Size(621, 62);
    this->label3->TabIndex = 3;
    this->label3->Text = L"Автоматизована система моделювання реакторів\r\n    для
процесів органічного син
        L"тезу ефірів";
    //
    // button2

```

```

        //
        this->button2->Font = (gnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman", 14.25F,
System::Drawing::FontStyle::Bold, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
        static_cast<System::Byte>(204)));
        this->button2->Location = System::Drawing::Point(45, 279);
        this->button2->Name = L"button2";
        this->button2->Size = System::Drawing::Size(149, 66);
        this->button2->TabIndex = 4;
        this->button2->Text = L"По порпamy";
        this->button2->UseVisualStyleBackColor = true;
        this->button2->Click += gnew System::EventHandler(this, &MyForm::button2_Click);
        //
        // MyForm
        //
        this->AutoScaleDimensions = System::Drawing::SizeF(6, 13);
        this->AutoScaleMode = System::Windows::Forms::AutoScaleMode::Font;
        this->ClientSize = System::Drawing::Size(816, 374);
        this->Controls->Add(this->button2);
        this->Controls->Add(this->label3);
        this->Controls->Add(this->label2);
        this->Controls->Add(this->label1);
        this->Controls->Add(this->button1);
        this->Name = L"MyForm";
        this->Text = L"Автоматизована система моделювання реакторів";
        this->ResumeLayout(false);
        this->PerformLayout();
    }
#pragma endregion
    private: System::Void button1_Click(System::Object^ sender, System::EventArgs^ e) {
        Form ^ F3 = gnew MyForm1();
        F3->Show();
    }
    private: System::Void button2_Click(System::Object^ sender, System::EventArgs^ e) {
        Form ^ F1 = gnew MyForm2();
        F1->Show();
    }
};
}

#pragma once

#include "MyForm3.h"
#include "MyForm4.h"
#include "MyForm5.h"
#include "MyForm6.h"

namespace Project1 {
    private: System::Windows::Forms::Label^ label1;
    protected:
    private: System::Windows::Forms::Button^ button1;
    private: System::Windows::Forms::Button^ button2;
    private: System::Windows::Forms::Button^ button3;
    private: System::Windows::Forms::Button^ button4;
    private: System::Windows::Forms::MenuStrip^ menuStrip1;

```

```

private: System::Windows::Forms::MenuStrip^ menuStrip2;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ toolStripMenuItem1;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ pl3ToolStripMenuItem;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ математичнаМодельToolStripMenuItem;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^
конструктивнийРозрахунокToolStripMenuItem;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ plBToolStripMenuItem;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ математичнаМодельToolStripMenuItem1;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^
конструктивнийРозрахунокToolStripMenuItem1;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ довідкаToolStripMenuItem;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ проПрограмуToolStripMenuItem;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ закритиToolStripMenuItem;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ справкаToolStripMenuItem;
private: System::Windows::Forms::Button^ button5;

private:
    /// <summary>
    /// Обязательная переменная конструктора.
    /// </summary>
    System::ComponentModel::Container ^components;

#pragma region Windows Form Designer generated code
    /// <summary>
    /// Требуемый метод для поддержки конструктора — не изменяйте
    /// содержимое этого метода с помощью редактора кода.
    /// </summary>
    void InitializeComponent(void)
    {
        this->label1 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->button1 = (gcnew System::Windows::Forms::Button());
        this->button2 = (gcnew System::Windows::Forms::Button());
        this->button3 = (gcnew System::Windows::Forms::Button());
        this->button4 = (gcnew System::Windows::Forms::Button());
        this->menuStrip1 = (gcnew System::Windows::Forms::MenuStrip());
        this->menuStrip2 = (gcnew System::Windows::Forms::MenuStrip());
        this->toolStripMenuItem1 = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

```



```

        this->pI3ToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->математичнаМодельToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->конструктивнийРозрахунокToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->pIBToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->математичнаМодельToolStripMenuItem1 = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->конструктивнийРозрахунокToolStripMenuItem1 = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->довідкаToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->проПрограмуToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->закритиToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->справкаToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->button5 = (gcnew System::Windows::Forms::Button());
        this->menuStrip2->SuspendLayout();
        this->SuspendLayout();
        //
        // label1
        //
        this->label1->AutoSize = true;
        this->label1->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman",
14.25F, System::Drawing::FontStyle::Bold, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
        static_cast<System::Byte>(204)));
        this->label1->Location = System::Drawing::Point(42, 63);
        this->label1->Margin = System::Windows::Forms::Padding(6, 0, 6, 0);
        this->label1->Name = L"label1";
        this->label1->Size = System::Drawing::Size(368, 22);
        this->label1->TabIndex = 0;
        this->label1->Text = L"Оберіть бажану для виконання операцію";
        //
        // button1
        //
        this->button1->Location = System::Drawing::Point(46, 101);
        this->button1->Margin = System::Windows::Forms::Padding(6, 5, 6, 5);

```

```

this->button1->Name = L"button1";
this->button1->Size = System::Drawing::Size(590, 43);
this->button1->TabIndex = 1;
this->button1->Text = L"Розрахунок розподілу концентрації реагентів в
ізотермічному PІ3";

this->button1->UseVisualStyleBackColor = true;
this->button1->Click += gcnew System::EventHandler(this,
&MyForm1::button1_Click);

//
// button2
//
this->button2->Location = System::Drawing::Point(46, 221);
this->button2->Name = L"button2";
this->button2->Size = System::Drawing::Size(403, 40);
this->button2->TabIndex = 2;
this->button2->Text = L"Перевірочний розрахунок для реактора PІ3";
this->button2->UseVisualStyleBackColor = true;
this->button2->Click += gcnew System::EventHandler(this,
&MyForm1::button2_Click);

//
// button3
//
this->button3->Location = System::Drawing::Point(46, 273);
this->button3->Name = L"button3";
this->button3->Size = System::Drawing::Size(590, 48);
this->button3->TabIndex = 3;
this->button3->Text = L"Розрахунок розподілу концентрації реагентів в
ізотермічному PІВ";

this->button3->UseVisualStyleBackColor = true;
this->button3->Click += gcnew System::EventHandler(this,
&MyForm1::button3_Click);

//
// button4
//
this->button4->Location = System::Drawing::Point(46, 339);
this->button4->Name = L"button4";
this->button4->Size = System::Drawing::Size(579, 40);
this->button4->TabIndex = 4;

```

```

реактора PIB";

this->button4->Text = L"Перевірочний розрахунок для кожухотрубчастого

this->button4->UseVisualStyleBackColor = true;

this->button4->Click += gcnew System::EventHandler(this,
&MyForm1::button4_Click);

//
// menuStrip1
//
this->menuStrip1->Location = System::Drawing::Point(0, 24);
this->menuStrip1->Name = L"menuStrip1";
this->menuStrip1->Size = System::Drawing::Size(749, 24);
this->menuStrip1->TabIndex = 5;
this->menuStrip1->Text = L"menuStrip1";
//
// menuStrip2
//
this->menuStrip2->Items->AddRange(gcnew cli::array<
System::Windows::Forms::ToolStripItem^ >(4) {
    this->toolStripMenuItem1,
    this->довідкаToolStripMenuItem, this->закритиToolStripMenuItem, this->справкаToolStripMenuItem
});
this->menuStrip2->Location = System::Drawing::Point(0, 0);
this->menuStrip2->Name = L"menuStrip2";
this->menuStrip2->Size = System::Drawing::Size(749, 24);
this->menuStrip2->TabIndex = 6;
this->menuStrip2->Text = L"menuStrip2";
//
// toolStripMenuItem1
//
this->toolStripMenuItem1->DropDownItems->AddRange(gcnew cli::array<
System::Windows::Forms::ToolStripItem^ >(2) {
    this->pI3ToolStripMenuItem,
    this->pIBToolStripMenuItem
});
this->toolStripMenuItem1->Name = L"toolStripMenuItem1";
this->toolStripMenuItem1->Size = System::Drawing::Size(48, 20);
this->toolStripMenuItem1->Text = L"Файл";
//

```

```

// pI3ToolStripMenuItem
//
this->pI3ToolStripMenuItem->DropDownItems->AddRange(gcnew cli::array<
System::Windows::Forms::ToolStripItem^ >(2) {
    this->математичнаМодельToolStripMenuItem,
    this->конструктивнийРозрахунокToolStripMenuItem
});
this->pI3ToolStripMenuItem->Name = L"pI3ToolStripMenuItem";
this->pI3ToolStripMenuItem->Size = System::Drawing::Size(152, 22);
this->pI3ToolStripMenuItem->Text = L"PI3";
//
// математичнаМодельToolStripMenuItem
//
this->математичнаМодельToolStripMenuItem->Name =
L"математичнаМодельToolStripMenuItem";
this->математичнаМодельToolStripMenuItem->Size =
System::Drawing::Size(269, 22);
this->математичнаМодельToolStripMenuItem->Text = L"Розрахунок розподілу
концентрації";
//
// конструктивнийРозрахунокToolStripMenuItem
//
this->конструктивнийРозрахунокToolStripMenuItem->Name =
L"конструктивнийРозрахунокToolStripMenuItem";
this->конструктивнийРозрахунокToolStripMenuItem->Size =
System::Drawing::Size(269, 22);
this->конструктивнийРозрахунокToolStripMenuItem->Text = L"Перевірочний
розрахунок";
//
// pIBToolStripMenuItem
//
this->pIBToolStripMenuItem->DropDownItems->AddRange(gcnew cli::array<
System::Windows::Forms::ToolStripItem^ >(2) {
    this->математичнаМодельToolStripMenuItem1,
    this->конструктивнийРозрахунокToolStripMenuItem1
});
this->pIBToolStripMenuItem->Name = L"pIBToolStripMenuItem";
this->pIBToolStripMenuItem->Size = System::Drawing::Size(152, 22);
this->pIBToolStripMenuItem->Text = L"PIB";
//

```

```

// математичнаМодельToolStripMenuItem
//
this->математичнаМодельToolStripMenuItem->Name =
L"математичнаМодельToolStripMenuItem";
this->математичнаМодельToolStripMenuItem->Size =
System::Drawing::Size(269, 22);
this->математичнаМодельToolStripMenuItem->Text = L"Розрахунок розподілу
концентрації";
//
// конструктивнийРозрахунокToolStripMenuItem
//
this->конструктивнийРозрахунокToolStripMenuItem->Name =
L"конструктивнийРозрахунокToolStripMenuItem";
this->конструктивнийРозрахунокToolStripMenuItem->Size =
System::Drawing::Size(269, 22);
this->конструктивнийРозрахунокToolStripMenuItem->Text = L"Перевірочний
розрахунок";
//
// довідкаToolStripMenuItem
//
this->довідкаToolStripMenuItem->DropDownItems->AddRange(gcnew cli::array<
System::Windows::Forms::ToolStripItem^ >(1) { this->проПрограмуToolStripMenuItem });
this->довідкаToolStripMenuItem->Name = L"довідкаToolStripMenuItem";
this->довідкаToolStripMenuItem->Size = System::Drawing::Size(61, 20);
this->довідкаToolStripMenuItem->Text = L"Довідка";
//
// проПрограмуToolStripMenuItem
//
this->проПрограмуToolStripMenuItem->Name =
L"проПрограмуToolStripMenuItem";
this->проПрограмуToolStripMenuItem->Size = System::Drawing::Size(154, 22);
this->проПрограмуToolStripMenuItem->Text = L"Про програму";
//
// закритиToolStripMenuItem
//
this->закритиToolStripMenuItem->Name = L"закритиToolStripMenuItem";
this->закритиToolStripMenuItem->Size = System::Drawing::Size(64, 20);
this->закритиToolStripMenuItem->Text = L"Закрити";
//
// справкаToolStripMenuItem

```

```

//
this->справкаToolStripMenuItem->Name = L"справкаToolStripMenuItem";
this->справкаToolStripMenuItem->Size = System::Drawing::Size(65, 20);
this->справкаToolStripMenuItem->Text = L"Справка";
//
// button5
//
this->button5->Location = System::Drawing::Point(46, 153);
this->button5->Name = L"button5";
this->button5->Size = System::Drawing::Size(601, 59);
this->button5->TabIndex = 7;
this->button5->Text = L"Розрахунок розподілу концентрації реагентів в
ізотермічному РІЗ \r\nіз застійними з"
    L"онами";
this->button5->UseVisualStyleBackColor = true;
//
// MyForm1
//
this->AutoScaleDimensions = System::Drawing::SizeF(11, 22);
this->AutoScaleMode = System::Windows::Forms::AutoScaleMode::Font;
this->ClientSize = System::Drawing::Size(749, 422);
this->Controls->Add(this->button5);
this->Controls->Add(this->button4);
this->Controls->Add(this->button3);
this->Controls->Add(this->button2);
this->Controls->Add(this->button1);
this->Controls->Add(this->label1);
this->Controls->Add(this->menuStrip1);
this->Controls->Add(this->menuStrip2);
this->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman", 14.25F,
System::Drawing::FontStyle::Bold, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
    static_cast<System::Byte>(204)));
this->MainMenuStrip = this->menuStrip1;
this->Margin = System::Windows::Forms::Padding(6, 5, 6, 5);
this->Name = L"MyForm1";
this->Text = L"Автоматизована система моделювання реакторів";
this->menuStrip2->ResumeLayout(false);
this->menuStrip2->PerformLayout();

```

```

        this->ResumeLayout(false);
        this->PerformLayout();

    }

#pragma endregion

    private: System::Void button1_Click(System::Object^ sender, System::EventArgs^ e) {
        Form ^ F2 = gcnew MyForm3();
        F2->Show();
    }

    private: System::Void button2_Click(System::Object^ sender, System::EventArgs^ e) {
        Form ^ F4 = gcnew MyForm4();
        F4->Show();
    }

    private: System::Void button3_Click(System::Object^ sender, System::EventArgs^ e) {
        Form ^ F5 = gcnew MyForm5();
        F5->Show();
    }

    private: System::Void button4_Click(System::Object^ sender, System::EventArgs^ e) {
        Form ^ F6 = gcnew MyForm6();
        F6->Show();
    }

};

}

#pragma once

namespace Project1 {

    using namespace System;
    using namespace System::ComponentModel;
    using namespace System::Collections;
    using namespace System::Windows::Forms;
    using namespace System::Data;
    using namespace System::Drawing;

    /// <summary>
    /// Сводка для MyForm2
    /// </summary>
    public ref class MyForm2 : public System::Windows::Forms::Form
    {
    public:
        MyForm2(void)
        {
            InitializeComponent();
            //

```

```

        //TODO: додайте код конструктора
        //
    }

protected:
    /// <summary>
    /// Освободить все используемые ресурсы.
    /// </summary>
    ~MyForm2()
    {
        if (components)
        {
            delete components;
        }
    }

private: System::Windows::Forms::Label^ label1;
protected:

private:
    /// <summary>
    /// Обязательная переменная конструктора.
    /// </summary>
    System::ComponentModel::Container^ components;

#pragma region Windows Form Designer generated code
    /// <summary>
    /// Требуемый метод для поддержки конструктора — не изменяйте
    /// содержимое этого метода с помощью редактора кода.
    /// </summary>
    void InitializeComponent(void)
    {
        System::ComponentModel::ComponentResourceManager^ resources = (gcnew
System::ComponentModel::ComponentResourceManager(MyForm2::typeid));
        this->label1 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->SuspendLayout();
        //
        // label1
        //
        this->label1->AutoSize = true;
        this->label1->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman", 14.25F,
System::Drawing::FontStyle::Bold, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
        static_cast<System::Byte>(204)));
        this->label1->Location = System::Drawing::Point(25, 20);
        this->label1->Name = L"label1";
        this->label1->Size = System::Drawing::Size(831, 440);
        this->label1->TabIndex = 0;
        this->label1->Text = resources->GetString(L"label1.Text");
        //
        // MyForm2
        //
        this->AutoScaleDimensions = System::Drawing::SizeF(6, 13);
        this->AutoScaleMode = System::Windows::Forms::AutoScaleMode::Font;
        this->ClientSize = System::Drawing::Size(862, 500);
        this->Controls->Add(this->label1);
        this->Name = L"MyForm2";
        this->Text = L"Задачі, що вирішуються";
        this->ResumeLayout(false);
        this->PerformLayout();

    }
};

```



```

#pragma once

#include "math.h"

namespace Project1 {

    using namespace System;
    using namespace System::ComponentModel;
    using namespace System::Collections;
    using namespace System::Windows::Forms;
    using namespace System::Data;
    using namespace System::Drawing;

    /// <summary>
    /// Сводка для MyForm3
    /// </summary>
    public ref class MyForm3 : public System::Windows::Forms::Form
    {
    public:
        MyForm3(void)
        {
            InitializeComponent();
            //
            //TODO: добавьте код конструктора
            //
        }

    protected:
        /// <summary>
        /// Освободить все используемые ресурсы.
        /// </summary>
        ~MyForm3()
        {
            if (components)
            {
                delete components;
            }
        }
    }
}

```

```

private: System::Windows::Forms::Label^ label1;
protected:
private: System::Windows::Forms::Label^ label3;
private: System::Windows::Forms::Label^ label2;
private: System::Windows::Forms::Label^ label4;
private: System::Windows::Forms::Label^ label5;
private: System::Windows::Forms::Label^ label6;
private: System::Windows::Forms::Label^ label7;
private: System::Windows::Forms::Label^ label8;
private: System::Windows::Forms::Label^ label9;

private: System::Windows::Forms::TextBox^ textBox_k1;
private: System::Windows::Forms::TextBox^ textBox_k3;
private: System::Windows::Forms::TextBox^ textBox_k2;
private: System::Windows::Forms::TextBox^ textBox_k4;
private: System::Windows::Forms::TextBox^ textBox_Ca;
private: System::Windows::Forms::TextBox^ textBox_tt;

private: System::Windows::Forms::Button^ button1;
private: System::Windows::Forms::DataVisualization::Charting::Chart^ chart1;
private: System::Windows::Forms::DataGridView^ dataGridView1;
private: System::Windows::Forms::DataGridViewTextBoxColumn^ dataGridViewTextBoxColumn1;
private: System::Windows::Forms::DataGridViewTextBoxColumn^ dataGridViewTextBoxColumn2;
private: System::Windows::Forms::DataGridViewTextBoxColumn^ dataGridViewTextBoxColumn3;
private: System::Windows::Forms::DataGridViewTextBoxColumn^ dataGridViewTextBoxColumn4;
private: System::Windows::Forms::MenuStrip^ menuStrip1;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ файлToolStripMenuItem;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^
ввестиДаніАвтоматичноToolStripMenuItem;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ очиститиПоляToolStripMenuItem;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ зберегтиРезультатиToolStripMenuItem;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ розрахуватиToolStripMenuItem;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ розрахуватиToolStripMenuItem1;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ математичнаМодельToolStripMenuItem;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^
конструктивніПараметриToolStripMenuItem;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ згенеруватиЗвітToolStripMenuItem;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ довідкаToolStripMenuItem;

```

```

private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^ проПрограмуToolStripMenuItem;
private: System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem^
інструкціяКористувачаToolStripMenuItem;

private: System::Windows::Forms::Button^ button2;
private: System::Windows::Forms::Label^ label10;
private: System::Windows::Forms::TextBox^ textBox1;
private: System::Windows::Forms::Label^ label11;
private: System::Windows::Forms::Label^ label12;
private: System::Windows::Forms::TextBox^ textBox2;
private: System::Windows::Forms::Label^ label13;
private: System::Windows::Forms::Label^ label14;
private: System::Windows::Forms::Label^ label15;
private: System::Windows::Forms::Label^ label16;
private: System::Windows::Forms::TextBox^ textBox3;
private: System::Windows::Forms::TextBox^ textBox4;
private: System::Windows::Forms::TextBox^ textBox5;
private: System::Windows::Forms::TextBox^ textBox6;
private: System::Windows::Forms::Label^ label17;
private: System::Windows::Forms::TextBox^ textBox7;

```

```

private:
    /// <summary>
    /// Обязательная переменная конструктора.
    /// </summary>
    System::ComponentModel::Container ^components;

```

#pragma region Windows Form Designer generated code

```

    /// <summary>
    /// Требуемый метод для поддержки конструктора — не изменяйте
    /// содержимое этого метода с помощью редактора кода.
    /// </summary>
    void InitializeComponent(void)
    {

```

```

        System::Windows::Forms::DataVisualization::Charting::ChartArea^ chartArea1 =
(gcnew System::Windows::Forms::DataVisualization::Charting::ChartArea());

        System::Windows::Forms::DataVisualization::Charting::Legend^ legend1 = (gcnew
System::Windows::Forms::DataVisualization::Charting::Legend());

        System::Windows::Forms::DataVisualization::Charting::Series^ series1 = (gcnew
System::Windows::Forms::DataVisualization::Charting::Series());

        System::Windows::Forms::DataVisualization::Charting::Series^ series2 = (gcnew
System::Windows::Forms::DataVisualization::Charting::Series());

        System::Windows::Forms::DataVisualization::Charting::Series^ series3 = (gcnew
System::Windows::Forms::DataVisualization::Charting::Series());

        System::Windows::Forms::DataVisualization::Charting::Title^ title1 = (gcnew
System::Windows::Forms::DataVisualization::Charting::Title());

        this->label1 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->label3 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->label2 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->label4 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->label5 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->label6 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->label7 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->label8 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->label9 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());

        this->textBox_k1 = (gcnew System::Windows::Forms::TextBox());
        this->textBox_k3 = (gcnew System::Windows::Forms::TextBox());
        this->textBox_k2 = (gcnew System::Windows::Forms::TextBox());
        this->textBox_k4 = (gcnew System::Windows::Forms::TextBox());
        this->textBox_Ca = (gcnew System::Windows::Forms::TextBox());
        this->textBox_tt = (gcnew System::Windows::Forms::TextBox());
        this->button1 = (gcnew System::Windows::Forms::Button());

        this->chart1 = (gcnew
System::Windows::Forms::DataVisualization::Charting::Chart());

        this->dataGridView1 = (gcnew System::Windows::Forms::DataGridView());

        this->dataGridViewTextBoxColumn1 = (gcnew
System::Windows::Forms::DataGridViewTextBoxColumn());

        this->dataGridViewTextBoxColumn2 = (gcnew
System::Windows::Forms::DataGridViewTextBoxColumn());

        this->dataGridViewTextBoxColumn3 = (gcnew
System::Windows::Forms::DataGridViewTextBoxColumn());

        this->dataGridViewTextBoxColumn4 = (gcnew
System::Windows::Forms::DataGridViewTextBoxColumn());

        this->menuStrip1 = (gcnew System::Windows::Forms::MenuStrip());

        this->файлToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

```

```

        this->ввестиДаніАвтоматичноToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->очиститиПоляToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->зберегтиРезультатиToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->розрахуватиToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->розрахуватиToolStripMenuItem1 = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->математичнаМодельToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->конструктивніПараметриToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->згенеруватиЗвітToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->довідкаToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->проПрограмуToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->інструкціяКористувачаToolStripMenuItem = (gcnew
System::Windows::Forms::ToolStripMenuItem());

        this->button2 = (gcnew System::Windows::Forms::Button());
        this->label10 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->textBox1 = (gcnew System::Windows::Forms::TextBox());
        this->label11 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->label12 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->textBox2 = (gcnew System::Windows::Forms::TextBox());
        this->label13 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->label14 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->label15 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->label16 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->textBox3 = (gcnew System::Windows::Forms::TextBox());
        this->textBox4 = (gcnew System::Windows::Forms::TextBox());
        this->textBox5 = (gcnew System::Windows::Forms::TextBox());
        this->textBox6 = (gcnew System::Windows::Forms::TextBox());
        this->label17 = (gcnew System::Windows::Forms::Label());
        this->textBox7 = (gcnew System::Windows::Forms::TextBox());
        (cli::safe_cast<System::ComponentModel::ISupportInitialize^>(this->chart1))-
>BeginInit();

        (cli::safe_cast<System::ComponentModel::ISupportInitialize^>(this-
>dataGridView1))->BeginInit();

```

```

this->menuStrip1->SuspendLayout();
this->SuspendLayout();
//
// label1
//
this->label1->AutoSize = true;
this->label1->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman",
15.75F, System::Drawing::FontStyle::Bold, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
static_cast<System::Byte>(204)));
this->label1->Location = System::Drawing::Point(12, 22);
this->label1->Name = L"label1";
this->label1->Size = System::Drawing::Size(268, 24);
this->label1->TabIndex = 0;
this->label1->Text = L"Вхідні дані для розрахунку:";
//
// label3
//
this->label3->AutoSize = true;
this->label3->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman",
14.25F, static_cast<System::Drawing::FontStyle>((System::Drawing::FontStyle::Bold |
System::Drawing::FontStyle::Italic)),
System::Drawing::GraphicsUnit::Point, static_cast<System::Byte>(204)));
this->label3->Location = System::Drawing::Point(26, 55);
this->label3->Name = L"label3";
this->label3->Size = System::Drawing::Size(217, 22);
this->label3->TabIndex = 2;
this->label3->Text = L"Константи швидкості:";
//
// label2
//
this->label2->AutoSize = true;
this->label2->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman",
14.25F, static_cast<System::Drawing::FontStyle>((System::Drawing::FontStyle::Bold |
System::Drawing::FontStyle::Italic)),
System::Drawing::GraphicsUnit::Point, static_cast<System::Byte>(204)));
this->label2->Location = System::Drawing::Point(46, 86);
this->label2->Name = L"label2";
this->label2->Size = System::Drawing::Size(41, 22);
this->label2->TabIndex = 3;

```

```

        this->label2->Text = L"k1=";

        //

        // label4

        //

        this->label4->AutoSize = true;

        this->label4->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman",
14.25F, static_cast<System::Drawing::FontStyle>((System::Drawing::FontStyle::Bold |
System::Drawing::FontStyle::Italic)),

            System::Drawing::GraphicsUnit::Point, static_cast<System::Byte>(204)));

        this->label4->Location = System::Drawing::Point(191, 86);

        this->label4->Name = L"label4";

        this->label4->Size = System::Drawing::Size(41, 22);

        this->label4->TabIndex = 4;

        this->label4->Text = L"k2=";

        //

        // label5

        //

        this->label5->AutoSize = true;

        this->label5->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman",
14.25F, static_cast<System::Drawing::FontStyle>((System::Drawing::FontStyle::Bold |
System::Drawing::FontStyle::Italic)),

            System::Drawing::GraphicsUnit::Point, static_cast<System::Byte>(204)));

        this->label5->Location = System::Drawing::Point(46, 126);

        this->label5->Name = L"label5";

        this->label5->Size = System::Drawing::Size(41, 22);

        this->label5->TabIndex = 5;

        this->label5->Text = L"k3=";

        //

        // label6

        //

        this->label6->AutoSize = true;

        this->label6->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman",
14.25F, static_cast<System::Drawing::FontStyle>((System::Drawing::FontStyle::Bold |
System::Drawing::FontStyle::Italic)),

            System::Drawing::GraphicsUnit::Point, static_cast<System::Byte>(204)));

        this->label6->Location = System::Drawing::Point(191, 126);

        this->label6->Name = L"label6";

        this->label6->Size = System::Drawing::Size(41, 22);

        this->label6->TabIndex = 6;

```

```

this->label6->Text = L"k4=";
//
// label7
//
this->label7->AutoSize = true;
this->label7->Font = (gcnw System::Drawing::Font(L"Times New Roman",
14.25F, static_cast<System::Drawing::FontStyle>((System::Drawing::FontStyle::Bold |
System::Drawing::FontStyle::Italic)),
        System::Drawing::GraphicsUnit::Point, static_cast<System::Byte>(204)));
this->label7->Location = System::Drawing::Point(24, 165);
this->label7->Name = L"label7";
this->label7->Size = System::Drawing::Size(233, 44);
this->label7->TabIndex = 7;
this->label7->Text = L"Початкова концентрація\r\nвхідної речовини";
//
// label8
//
this->label8->AutoSize = true;
this->label8->Font = (gcnw System::Drawing::Font(L"Times New Roman",
15.75F, System::Drawing::FontStyle::Bold, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
        static_cast<System::Byte>(204)));
this->label8->Location = System::Drawing::Point(19, 582);
this->label8->Name = L"label8";
this->label8->Size = System::Drawing::Size(173, 24);
this->label8->TabIndex = 8;
this->label8->Text = L"Розраховані дані:";
//
// label9
//
this->label9->AutoSize = true;
this->label9->Font = (gcnw System::Drawing::Font(L"Times New Roman",
14.25F, static_cast<System::Drawing::FontStyle>((System::Drawing::FontStyle::Bold |
System::Drawing::FontStyle::Italic)),
        System::Drawing::GraphicsUnit::Point, static_cast<System::Byte>(204)));
this->label9->Location = System::Drawing::Point(19, 625);
this->label9->Name = L"label9";
this->label9->Size = System::Drawing::Size(209, 22);
this->label9->TabIndex = 9;
this->label9->Text = L"Степінь перетворення";

```



```

//
// textBox_k1
//
this->textBox_k1->Location = System::Drawing::Point(93, 86);
this->textBox_k1->Name = L"textBox_k1";
this->textBox_k1->Size = System::Drawing::Size(65, 20);
this->textBox_k1->TabIndex = 11;
this->textBox_k1->Text = L"0,511";
//
// textBox_k3
//
this->textBox_k3->Location = System::Drawing::Point(93, 127);
this->textBox_k3->Name = L"textBox_k3";
this->textBox_k3->Size = System::Drawing::Size(65, 20);
this->textBox_k3->TabIndex = 12;
this->textBox_k3->Text = L"3,618";
//
// textBox_k2
//
this->textBox_k2->Location = System::Drawing::Point(253, 86);
this->textBox_k2->Name = L"textBox_k2";
this->textBox_k2->Size = System::Drawing::Size(64, 20);
this->textBox_k2->TabIndex = 13;
this->textBox_k2->Text = L"6,188";
//
// textBox_k4
//
this->textBox_k4->Location = System::Drawing::Point(253, 126);
this->textBox_k4->Name = L"textBox_k4";
this->textBox_k4->Size = System::Drawing::Size(64, 20);
this->textBox_k4->TabIndex = 14;
this->textBox_k4->Text = L"0,004";
//
// textBox_Ca
//
this->textBox_Ca->Location = System::Drawing::Point(263, 179);
this->textBox_Ca->Name = L"textBox_Ca";

```

```

this->textBox_Ca->Size = System::Drawing::Size(64, 20);
this->textBox_Ca->TabIndex = 15;
this->textBox_Ca->Text = L"0,265";
//
// textBox_tt
//
this->textBox_tt->Location = System::Drawing::Point(244, 625);
this->textBox_tt->Name = L"textBox_tt";
this->textBox_tt->Size = System::Drawing::Size(68, 20);
this->textBox_tt->TabIndex = 16;
//
// button1
//
this->button1->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman",
15.75F, System::Drawing::FontStyle::Bold, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
static_cast<System::Byte>(204)));
this->button1->Location = System::Drawing::Point(217, 546);
this->button1->Name = L"button1";
this->button1->Size = System::Drawing::Size(174, 63);
this->button1->TabIndex = 18;
this->button1->Text = L"Розрахувати";
this->button1->UseVisualStyleBackColor = true;
this->button1->Click += gcnew System::EventHandler(this,
&MyForm3::button1_Click);
//
// chart1
//
chartArea1->AxisX->Title = L"T, c";
chartArea1->AxisX->TitleFont = (gcnew System::Drawing::Font(L"Microsoft Sans
Serif", 10));
chartArea1->AxisY->Title = L"C, кмоль/м^3";
chartArea1->AxisY->TitleFont = (gcnew System::Drawing::Font(L"Microsoft Sans
Serif", 10));
chartArea1->Name = L"ChartArea1";
this->chart1->ChartAreas->Add(chartArea1);
legend1->AutoFitMinFontSize = 14;
legend1->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Microsoft Sans Serif", 14));
legend1->IsTextAutoFit = false;

```

```

legend1->Name = L"Legend1";
legend1->Position->Auto = false;
legend1->Position->Height = 14.65077F;
legend1->Position->Width = 20.23121F;
legend1->Position->X = 76.76878F;
legend1->Position->Y = 10.28223F;
this->chart1->Legends->Add(legend1);
this->chart1->Location = System::Drawing::Point(847, 18);
this->chart1->Name = L"chart1";
series1->BorderWidth = 2;
series1->ChartArea = L"ChartArea1";
series1->ChartType =
System::Windows::Forms::DataVisualization::Charting::SeriesChartType::Line;
series1->Legend = L"Legend1";
series1->Name = L"Ca";
series2->BorderWidth = 2;
series2->ChartArea = L"ChartArea1";
series2->ChartType =
System::Windows::Forms::DataVisualization::Charting::SeriesChartType::Line;
series2->Legend = L"Legend1";
series2->Name = L"Cb";
series3->BorderWidth = 2;
series3->ChartArea = L"ChartArea1";
series3->ChartType =
System::Windows::Forms::DataVisualization::Charting::SeriesChartType::Line;
series3->Legend = L"Legend1";
series3->Name = L"Cc";
this->chart1->Series->Add(series1);
this->chart1->Series->Add(series2);
this->chart1->Series->Add(series3);
this->chart1->Size = System::Drawing::Size(520, 588);
this->chart1->TabIndex = 19;
this->chart1->Text = L"chart1";
title1->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Microsoft Sans Serif", 15));
title1->Name = L"Title1";
title1->Text = L"Графік залежності зміни концентрації від часу";
this->chart1->Titles->Add(title1);
//

```

```

// dataGridView1
//
this->dataGridView1->ColumnHeadersHeightSizeMode =
System::Windows::Forms::DataGridViewColumnHeadersHeightSizeMode::AutoSize;
this->dataGridView1->Columns->AddRange(gcnew cli::array<
System::Windows::Forms::DataGridViewColumn^ >(4) {
    this->dataGridViewTextBoxColumn1,
        this->dataGridViewTextBoxColumn2, this-
>dataGridViewTextBoxColumn3, this->dataGridViewTextBoxColumn4
});
this->dataGridView1->Location = System::Drawing::Point(397, 18);
this->dataGridView1->Name = L"dataGridView1";
this->dataGridView1->Size = System::Drawing::Size(444, 591);
this->dataGridView1->TabIndex = 20;
//
// dataGridViewTextBoxColumn1
//
this->dataGridViewTextBoxColumn1->HeaderText = L"t";
this->dataGridViewTextBoxColumn1->Name =
L"dataGridViewTextBoxColumn1";
//
// dataGridViewTextBoxColumn2
//
this->dataGridViewTextBoxColumn2->HeaderText = L"Ca";
this->dataGridViewTextBoxColumn2->Name =
L"dataGridViewTextBoxColumn2";
//
// dataGridViewTextBoxColumn3
//
this->dataGridViewTextBoxColumn3->HeaderText = L"Cb";
this->dataGridViewTextBoxColumn3->Name =
L"dataGridViewTextBoxColumn3";
//
// dataGridViewTextBoxColumn4
//
this->dataGridViewTextBoxColumn4->HeaderText = L"Cc";
this->dataGridViewTextBoxColumn4->Name =
L"dataGridViewTextBoxColumn4";
//
// menuStrip1

```

```

//
        this->menuStrip1->Items->AddRange(gcnew cli::array<
System::Windows::Forms::ToolStripItem^ >(4) {
            this->файлToolStripMenuItem,
                this->розрахуватиToolStripMenuItem1, this-
>згенеруватиЗвітToolStripMenuItem, this->довідкаToolStripMenuItem
        });
        this->menuStrip1->Location = System::Drawing::Point(0, 0);
        this->menuStrip1->Name = L"menuStrip1";
        this->menuStrip1->Size = System::Drawing::Size(1370, 24);
        this->menuStrip1->TabIndex = 21;
        this->menuStrip1->Text = L"menuStrip1";
//
// файлToolStripMenuItem
//
        this->файлToolStripMenuItem->DropDownItems->AddRange(gcnew cli::array<
System::Windows::Forms::ToolStripItem^ >(4) {
            this->ввестиДаніАвтоматичноToolStripMenuItem,
                this->очиститиПоляToolStripMenuItem, this-
>зберегтиРезультатиToolStripMenuItem, this->розрахуватиToolStripMenuItem
        });
        this->файлToolStripMenuItem->Name = L"файлToolStripMenuItem";
        this->файлToolStripMenuItem->Size = System::Drawing::Size(48, 20);
        this->файлToolStripMenuItem->Text = L"Файл";
//
// ввестиДаніАвтоматичноToolStripMenuItem
//
        this->ввестиДаніАвтоматичноToolStripMenuItem->Name =
L"ввестиДаніАвтоматичноToolStripMenuItem";
        this->ввестиДаніАвтоматичноToolStripMenuItem->Size =
System::Drawing::Size(187, 22);
        this->ввестиДаніАвтоматичноToolStripMenuItem->Text = L"Ввести дані з
файлу";
//
// очиститиПоляToolStripMenuItem
//
        this->очиститиПоляToolStripMenuItem->Name =
L"очиститиПоляToolStripMenuItem";
        this->очиститиПоляToolStripMenuItem->Size = System::Drawing::Size(187, 22);
        this->очиститиПоляToolStripMenuItem->Text = L"Очистити поля";

```

```

//
// зберегтиРезультатиToolStripMenuItem
//
this->зберегтиРезультатиToolStripMenuItem->Name =
L"зберегтиРезультатиToolStripMenuItem";
this->зберегтиРезультатиToolStripMenuItem->Size = System::Drawing::Size(187,
22);
this->зберегтиРезультатиToolStripMenuItem->Text = L"Зберегти результати";
//
// розрахуватиToolStripMenuItem
//
this->розрахуватиToolStripMenuItem->Name =
L"розрахуватиToolStripMenuItem";
this->розрахуватиToolStripMenuItem->Size = System::Drawing::Size(187, 22);
this->розрахуватиToolStripMenuItem->Text = L"Розрахувати";
//
// розрахуватиToolStripMenuItem1
//
this->розрахуватиToolStripMenuItem1->DropDownItems->AddRange(gnew
cli::array< System::Windows::Forms::ToolStripItem^ >(2) {
    this->математичнаМодельToolStripMenuItem,
    this->конструктивніПараметриToolStripMenuItem
});
this->розрахуватиToolStripMenuItem1->Name =
L"розрахуватиToolStripMenuItem1";
this->розрахуватиToolStripMenuItem1->Size = System::Drawing::Size(86, 20);
this->розрахуватиToolStripMenuItem1->Text = L"Розрахувати";
//
// математичнаМодельToolStripMenuItem
//
this->математичнаМодельToolStripMenuItem->Name =
L"математичнаМодельToolStripMenuItem";
this->математичнаМодельToolStripMenuItem->Size =
System::Drawing::Size(216, 22);
this->математичнаМодельToolStripMenuItem->Text = L"Математична модель";
//
// конструктивніПараметриToolStripMenuItem
//
this->конструктивніПараметриToolStripMenuItem->Name =
L"конструктивніПараметриToolStripMenuItem";

```

```

this->конструктивніПараметриToolStripMenuItem->Size =
System::Drawing::Size(216, 22);
this->конструктивніПараметриToolStripMenuItem->Text = L"Конструктивні
параметри";

//
// згенеруватиЗвітToolStripMenuItem
//
this->згенеруватиЗвітToolStripMenuItem->Name =
L"згенеруватиЗвітToolStripMenuItem";
this->згенеруватиЗвітToolStripMenuItem->Size = System::Drawing::Size(109,
20);
this->згенеруватиЗвітToolStripMenuItem->Text = L"Згенерувати звіт";
//
// довідкаToolStripMenuItem
//
this->довідкаToolStripMenuItem->DropDownItems->AddRange(gcnew cli::array<
System::Windows::Forms::ToolStripItem^ >(2) {
    this->проПрограмуToolStripMenuItem,
    this->інструкціяКористувачаToolStripMenuItem
});
this->довідкаToolStripMenuItem->Name = L"довідкаToolStripMenuItem";
this->довідкаToolStripMenuItem->Size = System::Drawing::Size(61, 20);
this->довідкаToolStripMenuItem->Text = L"Довідка";
//
// проПрограмуToolStripMenuItem
//
this->проПрограмуToolStripMenuItem->Name =
L"проПрограмуToolStripMenuItem";
this->проПрограмуToolStripMenuItem->Size = System::Drawing::Size(202, 22);
this->проПрограмуToolStripMenuItem->Text = L"Про програму";
//
// інструкціяКористувачаToolStripMenuItem
//
this->інструкціяКористувачаToolStripMenuItem->Name =
L"інструкціяКористувачаToolStripMenuItem";
this->інструкціяКористувачаToolStripMenuItem->Size =
System::Drawing::Size(202, 22);
this->інструкціяКористувачаToolStripMenuItem->Text = L"Інструкція
користувача";
//

```

```

// button2
//
this->button2->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman",
14.25F, System::Drawing::FontStyle::Bold, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
static_cast<System::Byte>(204)));
this->button2->Location = System::Drawing::Point(13, 427);
this->button2->Name = L"button2";
this->button2->Size = System::Drawing::Size(155, 49);
this->button2->TabIndex = 22;
this->button2->Text = L"Пеперaxyвати";
this->button2->UseVisualStyleBackColor = true;
//
// label10
//
this->label10->AutoSize = true;
this->label10->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman", 12,
System::Drawing::FontStyle::Italic, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
static_cast<System::Byte>(204)));
this->label10->Location = System::Drawing::Point(20, 331);
this->label10->Name = L"label10";
this->label10->Size = System::Drawing::Size(224, 19);
this->label10->TabIndex = 23;
this->label10->Text = L"Нове значення температури, К";
//
// textBox1
//
this->textBox1->Location = System::Drawing::Point(264, 332);
this->textBox1->Name = L"textBox1";
this->textBox1->Size = System::Drawing::Size(78, 20);
this->textBox1->TabIndex = 24;
//
// label11
//
this->label11->AutoSize = true;
this->label11->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman",
14.25F, System::Drawing::FontStyle::Bold, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
static_cast<System::Byte>(204)));
this->label11->Location = System::Drawing::Point(12, 272);

```



```

this->label11->Name = L"label11";
this->label11->Size = System::Drawing::Size(380, 44);
this->label11->TabIndex = 25;
this->label11->Text = L"Перерахунок значень констант швидкості \r\nдля іншої
температури:";

//
// label12
//
this->label12->AutoSize = true;
this->label12->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman", 12,
System::Drawing::FontStyle::Italic, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
    static_cast<System::Byte>(204)));
this->label12->Location = System::Drawing::Point(20, 363);
this->label12->Name = L"label12";
this->label12->Size = System::Drawing::Size(129, 19);
this->label12->TabIndex = 26;
this->label12->Text = L"Енергія активації";
//
// textBox2
//
this->textBox2->Location = System::Drawing::Point(264, 364);
this->textBox2->Name = L"textBox2";
this->textBox2->Size = System::Drawing::Size(78, 20);
this->textBox2->TabIndex = 27;
//
// label13
//
this->label13->AutoSize = true;
this->label13->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman", 12,
System::Drawing::FontStyle::Italic, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
    static_cast<System::Byte>(204)));
this->label13->Location = System::Drawing::Point(189, 394);
this->label13->Name = L"label13";
this->label13->Size = System::Drawing::Size(36, 19);
this->label13->TabIndex = 28;
this->label13->Text = L"k1=";
//
// label14

```

```

//
this->label14->AutoSize = true;
this->label14->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman", 12,
System::Drawing::FontStyle::Italic, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
static_cast<System::Byte>(204)));
this->label14->Location = System::Drawing::Point(189, 427);
this->label14->Name = L"label14";
this->label14->Size = System::Drawing::Size(36, 19);
this->label14->TabIndex = 29;
this->label14->Text = L"k2=";
//
// label15
//
this->label15->AutoSize = true;
this->label15->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman", 12,
System::Drawing::FontStyle::Italic, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
static_cast<System::Byte>(204)));
this->label15->Location = System::Drawing::Point(187, 457);
this->label15->Name = L"label15";
this->label15->Size = System::Drawing::Size(36, 19);
this->label15->TabIndex = 30;
this->label15->Text = L"k3=";
//
// label16
//
this->label16->AutoSize = true;
this->label16->Font = (gcnew System::Drawing::Font(L"Times New Roman", 12,
System::Drawing::FontStyle::Italic, System::Drawing::GraphicsUnit::Point,
static_cast<System::Byte>(204)));
this->label16->Location = System::Drawing::Point(187, 490);
this->label16->Name = L"label16";
this->label16->Size = System::Drawing::Size(36, 19);
this->label16->TabIndex = 31;
this->label16->Text = L"k4=";
//
// textBox3
//
this->textBox3->Location = System::Drawing::Point(242, 393);

```

```

this->textBox3->Name = L"textBox3";
this->textBox3->Size = System::Drawing::Size(64, 20);
this->textBox3->TabIndex = 32;
//
// textBox4
//
this->textBox4->Location = System::Drawing::Point(242, 426);
this->textBox4->Name = L"textBox4";
this->textBox4->Size = System::Drawing::Size(64, 20);
this->textBox4->TabIndex = 33;
//
// textBox5
//
this->textBox5->Location = System::Drawing::Point(242, 457);
this->textBox5->Name = L"textBox5";
this->textBox5->Size = System::Drawing::Size(64, 20);
this->textBox5->TabIndex = 34;
//
// textBox6
//
this->textBox6->Location = System::Drawing::Point(242, 489);
this->textBox6->Name = L"textBox6";
this->textBox6->Size = System::Drawing::Size(64, 20);
this->textBox6->TabIndex = 35;
//
// label17
//
this->label17->AutoSize = true;
this->label17->Font = (gcnw System::Drawing::Font(L"Times New Roman",
14.25F, static_cast<System::Drawing::FontStyle>((System::Drawing::FontStyle::Bold |
System::Drawing::FontStyle::Italic)),
System::Drawing::GraphicsUnit::Point, static_cast<System::Byte>(204)));
this->label17->Location = System::Drawing::Point(24, 223);
this->label17->Name = L"label17";
this->label17->Size = System::Drawing::Size(274, 22);
this->label17->TabIndex = 36;
this->label17->Text = L"Доля застійної зони в апараті";
//

```

```

// textBox7
//
this->textBox7->Location = System::Drawing::Point(304, 223);
this->textBox7->Name = L"textBox7";
this->textBox7->Size = System::Drawing::Size(67, 20);
this->textBox7->TabIndex = 37;
this->textBox7->Text = L"0,1";
//
// MyForm3
//
this->AutoScaleDimensions = System::Drawing::SizeF(6, 13);
this->AutoScaleMode = System::Windows::Forms::AutoScaleMode::Font;
this->ClientSize = System::Drawing::Size(1370, 658);
this->Controls->Add(this->textBox7);
this->Controls->Add(this->label17);
this->Controls->Add(this->textBox6);
this->Controls->Add(this->textBox5);
this->Controls->Add(this->textBox4);
this->Controls->Add(this->textBox3);
this->Controls->Add(this->label16);
this->Controls->Add(this->label15);
this->Controls->Add(this->label14);
this->Controls->Add(this->label13);
this->Controls->Add(this->textBox2);
this->Controls->Add(this->label12);
this->Controls->Add(this->label11);
this->Controls->Add(this->textBox1);
this->Controls->Add(this->label10);
this->Controls->Add(this->button2);
this->Controls->Add(this->dataGridView1);
this->Controls->Add(this->chart1);
this->Controls->Add(this->button1);
this->Controls->Add(this->textBox_tt);
this->Controls->Add(this->textBox_Ca);
this->Controls->Add(this->textBox_k4);
this->Controls->Add(this->textBox_k2);
this->Controls->Add(this->textBox_k3);

```

```

        this->Controls->Add(this->textBox_k1);
        this->Controls->Add(this->label9);
        this->Controls->Add(this->label8);
        this->Controls->Add(this->label7);
        this->Controls->Add(this->label6);
        this->Controls->Add(this->label5);
        this->Controls->Add(this->label4);
        this->Controls->Add(this->label2);
        this->Controls->Add(this->label3);
        this->Controls->Add(this->label1);
        this->Controls->Add(this->menuStrip1);
        this->MainMenuStrip = this->menuStrip1;
        this->Name = L"MyForm3";
        this->Text = L"Розподіл концентрації PI3";
        (cli::safe_cast<System::ComponentModel::ISupportInitialize^>(this->chart1))-
>EndInit();

        (cli::safe_cast<System::ComponentModel::ISupportInitialize^>(this-
>dataGridView1))->EndInit();

        this->menuStrip1->ResumeLayout(false);
        this->menuStrip1->PerformLayout();
        this->ResumeLayout(false);
        this->PerformLayout();

    }

#pragma endregion

private: System::Void button1_Click(System::Object^ sender, System::EventArgs^ e) {
    dataGridView1->Rows->Clear();
    chart1->Series["Ca"]->Points->Clear();
    chart1->Series["Cb"]->Points->Clear();
    chart1->Series["Cc"]->Points->Clear();
    label7->ForeColor = Color::Black;
    label6->ForeColor = Color::Black;
    label5->ForeColor = Color::Black;
    label4->ForeColor = Color::Black;
    label2->ForeColor = Color::Black;
    array<array<double>^>^ answer;
    double ca0, k1, k2, k3, k4;
    bool error;

```

```

try {
    ca0 = double::Parse(textBox_Ca->Text);
    if (ca0 < 0) throw gcnew ArgumentException;
}
catch (...) {
    label7->ForeColor = Color::Red;
    error = true;
}
try {
    k1 = double::Parse(textBox_k1->Text);
}
catch (...) {
    label2->ForeColor = Color::Red;
    error = true;
}
try {
    k2 = double::Parse(textBox_k2->Text);
}
catch (...) {
    label4->ForeColor = Color::Red;
    error = true;
}
try {
    k3 = double::Parse(textBox_k3->Text);
}
catch (...) {
    label5->ForeColor = Color::Red;
    error = true;
}
try {
    k4 = double::Parse(textBox_k4->Text);
}
catch (...) {
    label6->ForeColor = Color::Red;
    error = true;
}

```

```

if (error) return;

array<double>^ C0 = {ca0, 0, 0};
array<double>^ k = { k1, k2, k3, k4 };
answer = runge(0, 4, 0.01, C0, k);

for (int i = 0; i < answer->Length; i++)
{
    dataGridView1->Rows->Add();
    for (int j = 0; j < answer[i]->Length; j++)
        dataGridView1->Rows[i]->Cells[j]->Value = answer[i][j];
    if (fabs(answer[i][1]) < 1e18 && fabs(answer[i][2]) < 1e18 && fabs(answer[i][3]) <
1e18) {
        chart1->Series["Ca"]->Points->AddXY(answer[i][0], answer[i][1]);
        chart1->Series["Cb"]->Points->AddXY(answer[i][0], answer[i][2]);
        chart1->Series["Cc"]->Points->AddXY(answer[i][0], answer[i][3]);
    }
}

double pow = (ca0 - answer[answer->Length - 1][1]) / ca0;
textBox_tt->Text = pow.ToString();

}

array<array<double>^>^ runge(double x0, double x1, double step, array<double>^ y0,
array<double>^ kk) {
    int n = round((x1 - x0) / step);
    if (n < 1)
        n = 1;
    double h = (x1 - x0) / n;
    array<array<double>^>^ ans = gcnew array<array<double>^>(n+1);
    ans[0] = gcnew array<double>(4);
    ans[0][0] = x0;
    array<double>^ yk = gcnew array<double>(3);
    for (int i = 1; i < 4; i++) {
        ans[0][i] = y0[i - 1];
        yk[i-1] = y0[i - 1];
    }
    array<double>^ k1 = gcnew array<double>(3);

```

```

array<double>^ k2 = gcnew array<double>(3);
array<double>^ k3 = gcnew array<double>(3);
array<double>^ k4 = gcnew array<double>(3);
for (int i = 1; i < n+1; i++)
{
    ans[i] = gcnew array<double>(4);
    ans[i][0] = x0 + i * h; //Current x
    k1 = df_RIC(ans[i][0], yk, h, kk, y0);
    for (int j = 0; j < 3; j++)
        yk[j] = yk[j] + k1[j] / 2;
    k2 = df_RIC(ans[i][0] + h / 2, yk, h, kk, y0);
    for (int j = 0; j < 3; j++)
        yk[j] = yk[j] + k2[j] / 2;
    k3 = df_RIC(ans[i][0] + h / 2, yk, h, kk, y0);
    for (int j = 0; j < 3; j++)
        yk[j] = yk[j] + k3[j];
    k4 = df_RIC(ans[i][0] + h, yk, h, kk, y0);
    for (int j = 0; j < 3; j++)
        yk[j] = yk[j] + (k1[j] + 2 * k2[j] + 2 * k3[j] + k4[j]) / 6;

    for (int j = 1; j < 4; j++)
        ans[i][j] = yk[j-1];
}
return ans;
}

array<double>^ df_RIC(double x, array<double>^ y, double h, array<double>^ k, array<double>^ ci)
{
    array<double>^ ans = gcnew array<double>(3);
    double t = 4;
    ans[0] = h * (1 / t * (ci[0] - y[0]) - k[0] * y[0] + k[3] * y[1]);
    ans[1] = h * (1 / t * (ci[1] - y[1]) + k[0] * y[0] - k[1] * y[1] + k[2] * y[2] - k[3] * y[1]);
    ans[2] = h * (1 / t * (ci[2] - y[2]) + k[1] * y[1] - k[2] * y[2]);
    return ans;
}

};

```



```

    }

#pragma endregion
    double ro_g, V, ro_t, ca, ca_k, x, chas, kon_sy, mg, temper, zmn, tzmn, nnn, fi, bet, V_roz, V_ap, W,
    dm, n_ob;
    double l, ro_syp, j, m_syp, Vdob, trob;
    int Dap;
private: System::Void button1_Click(System::Object^ sender, System::EventArgs^ e) {
    V = double::Parse(textBox_V->Text);
    ro_g = double::Parse(textBox_ro_g->Text);
    ro_t = double::Parse(textBox_ro_t->Text);
    ca = double::Parse(textBox_ca->Text);
    ca_k = double::Parse(textBox_ca_k->Text);
    x = double::Parse(textBox_x->Text);
    chas = double::Parse(textBox_chas->Text);
    kon_sy = double::Parse(textBox_kon_sy->Text);
    mg = double::Parse(textBox_mg->Text);
    temper = double::Parse(textBox_temper->Text);
    zmn = double::Parse(textBox_zmn->Text);
    tzmn = double::Parse(textBox_tzmn->Text);
    nnn = double::Parse(textBox_nnn->Text);
    fi = double::Parse(textBox_fi->Text);

    l = (kon_sy / ro_g) + ((1 - kon_sy) / ro_t);
    ro_syp = 1 / l;
    j = 0.08;
    m_syp = mg*(1 + (2.5*j));
    bet = 24 / chas;
    textBox_bet->AppendText(bet.ToString("F"));
    trob = zmn*(tzmn / 4);
    Vdob = V*trob;
    V_roz = (Vdob / nnn) / 1000;
    textBox_V_roz->AppendText(V_roz.ToString("F"));
    V_ap = V_roz / fi;
    textBox_V_ap->AppendText(V_ap.ToString("F"));
    //Dap = 1800;
    //dm = (1800 / 2) / 1000;
    dm = 0.9;
    textBox_dm->AppendText(dm.ToString("F"));
    //W = 3;
    //textBox_W->AppendText(W.ToString("F"));
    //n_ob = 3 / (3.14*dm);
    n_ob = 7.9;
    textBox_n_ob->AppendText(n_ob.ToString("F"));
}
private: System::Void button2_Click(System::Object^ sender, System::EventArgs^ e) {
    //double w_baza;
    // textBox_marka->AppendText("СЭрн1,6-2-12-01");
    //textBox_dvugyn->AppendText("АИР10054-У3");
    textBox_mishalka->AppendText("пропелерна");
    V_ap = double::Parse(textBox_V_ap->Text);
    double V_baza = 0;
    if (V_ap > 1 && V_ap < 1.9)
        V_baza = 1.6;
    if (V_ap > 1.9 && V_ap < 3)
        V_baza = 2.5;
    if (V_ap > 3 && V_ap < 4.5)
        V_baza = 4;
    if (V_ap > 4.5 && V_ap < 8)
        V_baza = 6.3;
    if (V_ap > 0.1 && V_ap < 0.45)

```

```

        V_baza = 0.4;
        if (V_ap > 0.45 && V_ap < 1)
            V_baza = 0.63;
        textBox_V_baza->AppendText(V_baza.ToString("F"));

        double F_baza = 0;
        if (V_baza > 1.5 && V_baza < 1.7)
            F_baza = 4.33;
        if (V_baza > 2.4 && V_baza < 2.6)
            F_baza = 5.9;
        if (V_baza > 3.9 && V_baza < 4.1)
            F_baza = 8.67;
        if (V_baza > 6.2 && V_baza < 6.4)
            F_baza = 12.59;
        if (V_baza > 0.3 && V_baza < 0.5)
            F_baza = 1.63;
        if (V_baza > 0.62 && V_baza < 0.64)
            F_baza = 2.5;
        textBox_F_baza->AppendText(F_baza.ToString("F"));

        double d_baza = 0;
        if (V_baza > 0.3 && V_baza < 0.5)
            d_baza = 57;
        if (V_baza > 0.62 && V_baza < 0.64)
            d_baza = 57;
        if (V_baza > 1.5 && V_baza < 1.7)
            d_baza = 76;
        if (V_baza > 2.4 && V_baza < 2.6)
            d_baza = 80;
        if (V_baza > 3.9 && V_baza < 4.1)
            d_baza = 90;
        if (V_baza > 6.2 && V_baza < 6.4)
            d_baza = 110;
        textBox_d_baza->AppendText(d_baza.ToString("F"));
        double w_baza = 8.5;
        textBox_w_baza->AppendText(w_baza.ToString("F"));

        // double F_baza = 0;
        if (V_baza > 1.5 && V_baza < 1.7)
            // F_baza = 4.33;
            textBox_marka->AppendText("СЄрн1,6-2-12-01");
        if (V_baza > 2.4 && V_baza < 2.6)
            //F_baza = 5.9;
            textBox_marka->AppendText("СЄрн2,6-2-12-01");
        if (V_baza > 3.9 && V_baza < 4.1)
            // F_baza = 8.67;
            textBox_marka->AppendText("СЄрн4-2-12-01");
        if (V_baza > 6.2 && V_baza < 6.4)
            // F_baza = 12.59;
            textBox_marka->AppendText("СЄрн6.3-2-12-01");
        if (V_baza > 0.3 && V_baza < 0.5)
            // F_baza = 1.63;
            textBox_marka->AppendText("СЄрн0.4-2-12-01");
        if (V_baza > 0.62 && V_baza < 0.64)
            // F_baza = 2.5;
            textBox_marka->AppendText("СЄрн0.63-2-12-01");

        // double F_baza = 0;
        if (V_baza > 1.5 && V_baza < 1.7)
            // F_baza = 4.33;
            textBox_dvugyn->AppendText("АИР10054-У3");
        if (V_baza > 2.4 && V_baza < 2.6)

```

```

        //F_baza = 5.9;
        textBox_dvugyn->AppendText("АИР10054-У3");
    if (V_baza > 3.9 && V_baza < 4.1)
        // F_baza = 8.67;
        textBox_dvugyn->AppendText("4АМ112МА4");
    if (V_baza > 6.2 && V_baza < 6.4)
        // F_baza = 12.59;
        textBox_dvugyn->AppendText("4АМ132S4");
    if (V_baza > 0.3 && V_baza < 0.5)
        // F_baza = 1.63;
        textBox_dvugyn->AppendText("АИМ71В4-У2");
    if (V_baza > 0.62 && V_baza < 0.64)
        // F_baza = 2.5;
        textBox_dvugyn->AppendText("АИМ71В4-У2");

}

};
}

```